SELBSTKONSISTENZBEDINGUNGEN FÜR DIE BERECHNUNG VON ORBITALEN UND TEILCHENZAHLKONSISTENTEN ELEKTRONISCHEN GESAMTWELLENFUNKTIONEN

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

KLAUS WENZEL
aus Berlin

BOCHUM 1982

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547222_0030

SELBSTKONSISTENZBEDINGUNGEN FÜR DIE BERECHNUNG VON ORBITALEN UND TEILCHENZAHLKONSISTENTEN ELEKTRONISCHEN GESAMTWELLENFUNKTIONEN

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

KLAUS WENZEL
aus Berlin

BOCHUM 1982

Diese Arbeit wurde in der Abteilung für Chemie der
Ruhr-Universität Bochum angefertigt.

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Eingereicht am : 3. Dezember 1981

Prüfungskommission und Gutachter :

Prof. Dr. mult. A. Haas, Vorsitz

Prof. Dr. W. Kutzelnigg

Prof. Dr. W. H. E. Schwarz

Prof. Dr. H. Richtering

Tag der Disputation :

8. Februar 1982

Gesamturteil : sehr gut

Inhalt Seite

Ø. Leitgedanken 1

Erfahrung und Freiraum - Experience and Liberty

Ø.1. Zur Situation in der Theoretischen Chemie 2

Ø.2. Literatur 3

1. Übersicht 4

2. Energie und Orbitale 5

2.1. Notation : Chemische Bezeichnungen für Orbitale 5

2.2. Aufspaltung der elektronischen Energie 7

2.3. Eliminierung unphysikalischer Lösungen am Ausgangspunkt 9

2.4. Optimierung der Orbitale für genäherte Energie-Ausdrücke 13

2.5. Einige Beispiele für die Optimierung von Orbitalen 15

2.5.1. Beispiel : Stickstoff, N_2 15

2.5.2. Beispiel : Kohlenmonoxid, CO 2Ø

2.5.3. Beispiel : Stickstoffmonoxid, NO 23

2.6. Zusammenfassender Überblick 27

2.7. Literatur 3Ø

3. Anmerkungen zum beigefügten Aufsatz " Konfigurations-wechselwirkung (CI) : Genäherte Berücksichtigung von 4-fach - und 3-fach - Anregungen, eine Anwendung der Automatischen Wissensverarbeitung " 31

3.Ø. Vorüberlegungen 31

3.1. Vierfachanregungen 36

3.2. Dreifachanregungen 37

3.3. Die Familie der Coupled Cluster - Methoden 38

3.4. Schlußbemerkung 4Ø

3.5. Literatur 41

Seite

4. Anmerkungen zum beigefügten Aufsatz " Teilchenzahl-konsistente Verfahren als Ausgangspunkt für Rechnungen mit Multikonfigurations-Referenzfunktionen " 42

4.Ø. Überblick 42

4.1. Symmetrie und Spin 43

4.2. Die Näherungen MC-ACC (SD) und MC-CPMET (SD) 48

4.3. Konvergenz gegen die vollständige CI 52

4.4. Schlußbemerkung 54

5. Zum Thema " Automatische Wissensverarbeitung " 55

5.1. Sind Postboten die gescheiteren Naturwissenschaftler ? 55

5.2. Felder variabler Länge, open-ended arrays 58

5.3. Können Großrechner von Radiohörern übertroffen werden ? 6Ø

5.4. Prioritäten, priorities 62

5.5. Programmiersprachen 64

5.6. Identifikatoren 66

5.7. Automatisierung 67

5.8. Literatur 7Ø

6. " Konfigurationswechselwirkung (CI) : Genäherte Berücksichtigung von 4-fach - und 3-fach - Anregungen, eine Anwendung der Automatischen Wissensverarbeitung " 73

I. Einleitung 74

II. Notation 82

III. Anforderungen 88

IV. Linear abhängige CI - Koeffizienten 1ØØ

V. 4-fach - Anregungen 1Ø5

Seite

VI. 3-fach - Anregungen 115

VII. Vereinigtes (" United ") CEPA 131

VIII. Schlußbetrachtungen 138

Anhang A 141

Anhang B 142

Literatur 143

7. " Teilchenzahlkonsistente Verfahren als Ausgangspunkt für Rechnungen mit Multikonfigurations-Referenzfunktionen " 147

I. Einleitung 148

II. Notation 153

III. Linear voneinander abhängige Stationaritätsbedingungen 156

IV. Untersuchungen an CEPA-Ø und CEPA-U 161

V. Spin-Eigenfunktionen 169

VI. Lose gekoppelte Referenzdeterminanten 173

VI.Ø. Getrennte Mengen von Stationaritätsbedingungen als Ausgangspunkt 173

VI.1. Die Einführung einer gemeinsamen Normierung 174

VI.2. Die gemeinsame Energie 174

VI.3. Anregungen des gleichen Typs 175

VI.4. Näherungen für Dreifach- und Vierfachanregungen 176

VI.5. Gemeinsame Testfunktionen 179

VI.6. Weitere gemeinsame CI - Koeffizienten 181

VI.7. Erste numerische Ergebnisse 183

VII. Schlußbetrachtungen 189

Literatur 19Ø

8. Lebenslauf und Danksagungen 193

- . -

Erläuterung zum Zeichensatz

O	Großbuchstabe
o	Kleinbuchstabe
Ø	null
ø	null (als Index)
X	lateinischer Buchstabe
χ	griechischer Buchstabe

Ø. Leitgedanken

Erfahrung und Freiraum
Experience and Liberty

From the farewell address of George Washington, September 17, 1796 :

" In all the changes to which you may be invited remember that time and habit are at least as necessary to fix the true character of governments as of other human institutions ; that experience is the surest standard by which to test the real tendency of the existing constitution of a country ; that facility in changes upon the credit of mere hypothesis and opinion exposes to perpetual change, from the endless variety of hypothesis and opinion ; and remember especially that for the efficient management of your common interests in a country so extensive as ours a government of as much vigor as is consistent with the perfect security of liberty is indispensable. Liberty itself will find in such a government, with powers properly distributed and adjusted, its surest guardian. "

(Messages and Papers of the Presidents ØØ1)

Ø.1. Zur Situation in der Theoretischen Chemie

Bedingt durch die Zugehörigkeit zur Grundlagenforschung ist es für die Theoretische Chemie stets schwer, den Nachweis zu erbringen, daß die Aufwendungen und deren Resultate den Menschen allgemein oder zumindest den Forschern anwendungsorientierter wissenschaftlicher Disziplinen dienlich sind. Die Woodward-Hoffmann-Regeln [ØØ2] gegen Ende der sechziger Jahre wurden im deutschsprachigen Raum, aber nicht nur dort, als ein derartiger Nachweis interpretiert. Die Folge war ein schwindelerregender Boom für die Theoretische Chemie (personell und finanziell). Jedem Börsianer vertraut, folgt auf einen Boom eine Baisse. Und parallel zu einer Baisse immer auch etwas Panik unter den Betroffenen. Panik führt in der Forschung leicht zu mehr Profilierung und weniger Profil, zu mehr Tagungen und mehr Laborgeheimnissen, zu mehr Datensicherheit und weniger Datenaustausch, zu mehr Kritik anstelle von mehr Kreativität, zu neuen Namen für alte Ideen, zu mehr Aufwand und weniger Effizienz.

Panik heißt Erfahrungen zuwider handeln.

Panik zieht den Verlust von Freiraum nach sich.

Erfahrung und Freiraum bilden nicht nur die Fundamente für humane Staatsordnungen, sondern sind parallel dazu auch die unabdingbaren Säulen einer den Menschen dienenden Wissenschaft.

Erfahrung und Freiraum sind für jede Form von Kreativität essentiell.

Ø.2. Literatur

ØØ1 James D. Richardson, A Compilation of the Messages and Papers of the Presidents, Vol. 1 (Bureau of National Literature and Art, 19Ø3).

ØØ2 R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. 81 (1969) 797 .

1. Übersicht

Für die Berechnung der nicht-relativistischen elektronischen Energie chemischer Systeme stellen Orbitale nach wie vor ein fast unverzichtbares Hilfsmittel dar, denn die aus orthonormierten Orbitalen konstruierten Slaterdeterminanten bilden eine Gewähr dafür, daß dem Pauli-Prinzip Rechnung getragen wird.

Im Anschluß an ein Kapitel " Energie und Orbitale " werden verschiedene Wege diskutiert, die es für eine vorgegebene Menge von Orbitalen erlauben, der optimalen Energie, d.h. der Energie der vollständigen Konfigurationswechselwirkung, möglichst nahezukommen.

Hierbei werden nicht nur neue Näherungsverfahren und einige Rechenergebnisse vorgestellt, die z.B. Rechnungen mit Mehrkonfigurations-Referenzfunktionen einschließen, es wird vielmehr auch den Methoden zur Herleitung von Näherungsverfahren eine besondere Bedeutung beigemessen. Ein spezielles Kapitel mit dem Titel " Automatische Wissensverarbeitung " liefert in diesem Zusammenhang eine Reihe von Ergänzungen.

2. Energie und Orbitale

Für eine vorgegebene Menge von Basisfunktionen und daraus resultierenden orthonormierten Orbitalen ist die optimale nicht-relativistische elektronische Energie allein durch die entsprechende vollständige Konfigurationswechselwirkung (" full CI ") definiert.

2.1. Notation : Chemische Bezeichnungen für Orbitale

Bezeichnet man Orbitale nach den irreduziblen Darstellungen der Symmetriegruppe des Gesamtmoleküls, so erhalten analoge Orbitale in isoelektronischen Molekülen (z.B. in N_2 und CO) unterschiedliche Namen. Ferner führt in größeren Molekülen ein Substituent, der die Symmetrie erniedrigt, auch dann zur Umbenennung der Orbitale, wenn sich an einem betrachteten Reaktionszentrum durch die Substitution praktisch nichts ändert.

Daher wird hier zum Zwecke erhöhter Übersichtlichkeit eine aus der Organischen Chemie weitgehend vertraute " chemische " Notation verwendet. Auch diese Notation sollte allerdings streng definiert werden, um das Aufkommen von Unklarheiten zu vermeiden. So wird jeweils ein Raumbereich des Moleküls ausgewählt, diesem Bereich wird eine räumliche Symmetrie zugeordnet, und die so definierte lokale Symmetrie wird als Grundlage für

die Bezeichnung jener Orbitale benutzt, die sich über diesen Raumbereich erstrecken. Dazu einige Beispiele.

a) Lineare Moleküle ($D_{\infty h}$, $C_{\infty v}$)

Orbitale : σ x y σ^* x^* y^* etc. (z.B.: N_2 , CO)

b) Planare Moleküle (z.B.: D_{2h} , C_{2v})

Orbitale : σ π σ^* π^* etc. (z.B.: CH_2CH_2 , H_2O)

Für viele Moleküle ist es nützlich, je nach Problemstellung einen Raumbereich oder aber mehrere durch Indizes gekennzeichnete Raumbereiche festzulegen. Für Wasser (H_2O) wird der Zusammenhang zwischen so bezeichneten Orbitalen in (2-1) und (2-2) angegeben (mit И als Normierungsfaktor).

$$s = И_s \cdot (\sigma_1 + \sigma_2) \qquad 2\text{-}1$$

$$z = И_z \cdot (\sigma_1 - \sigma_2) \qquad 2\text{-}2$$

2.2. Aufspaltung der elektronischen Energie --

Um den N - Fakultät - Aufwand der vollständigen CI zu umgehen, wird die Gesamtenergie bei den üblicherweise eingesetzten Berechnungsverfahren in vier Beiträge eingeteilt:

1. Ausgangsenergie (z.B. Störungstheorie 0. Ordnung)
2. Haupteinträge (z.B. Störungstheorie 1. und 2. Ordnung)
3. Zusatzbeiträge (z.B. Störungstheorie 3. Ordnung und Teile höherer Ordnungen)
4. Restbeitrag

Ziel dieser Aufteilung ist es, die rechenzeitaufwendigen Zusatzbeiträge teilweise durch Näherungen ersetzen zu können und den Restbeitrag, dessen Berechnung zumeist außerhalb des Möglichen liegt, gänzlich vernachlässigen zu können.

Vier weitere Beispiele.

CI (SD)

1. Ausgangsenergie: SCF - Energie
2. Haupteinträge: Alle Einfach- und Doppelanregungen bezüglich der SCF - Determinante
3. Zusatzbeiträge: Davidson-Korrektur $^{2}\Delta^{1}$

MRD-CI (siehe $^{2}\Delta^{2}$)

1. Ausgangsenergie: CI - Energie der Referenzkonfigurationen
2. Haupteinträge: Energieabsenkung durch die berücksichtigten Einfach- und Doppelanregungen bzgl. aller Referenzkonfigurationen
3. Zusatzbeiträge: Energie-Inkremente der eliminierten Einfach- und Doppelanregungen (ermittelt aus der jeweiligen CI mit den Referenzfunktionen) sowie ggf. die Davidson-Korrektur

PNO - CEPA-2 (siehe [2Ø3])

1. Ausgangsenergie : SCF - Energie
2. Haupbeiträge : IEPA - Energie-Inkremente
3. Zusatzbeiträge : Beiträge, die sich aus den CEPA - Iterationen ergeben

Selbstkonsistentes CEPA-Ø

1. Ausgangsenergie : Energie der Referenzdeterminante
2. Hauptbeiträge : Wechselwirkung der Referenzdeterminante mit den Doppelanregungen (und ggf. den Einfachanregungen)
3. Zusatzbeiträge : Beiträge, die sich aus der Näherung

$$\langle \Phi_{ø} | H | \Phi_{AB}^{ab} \rangle \cdot c_{ABFG}^{abfg} = \langle \Phi_{ø} | H | \Phi_{AB}^{ab} \rangle \cdot c_{AB}^{ab} \cdot c_{FG}^{fg}$$

ergeben (siehe auch in späteren Abschnitten)

Historisch bedingt, wird die Ausgangsenergie zumeist aus einer SCF - Rechnung oder aber aus einer MCSCF - Rechnung ermittelt, also stets aus einer Orbitalberechnung unter Minimierung der Energie von Spin- und Symmetrie-Eigenfunktionen.

Da die Hauptbeiträge (s.o.) exakt mitgenommen werden, ist es jedoch leicht einzusehen, daß andere Ansätze zur Ermittlung des Ausgangspunktes, wie z.B. die Minimierung der Energie bzgl. der Orbitale eines Hartree-Produktes, nach den oben aufgeführten drei Schritten zu ähnlich guten Gesamtenergien führen können wie ein SCF - Start. Ein für den Start benötigter höherer Rechenzeitaufwand ist dabei kein zugkräftiges Gegenargument, da die folgenden Schritte, die Berechnung der Hauptbeiträge und der Zusatzbeiträge, in der Regel ein Vielfaches an Rechenzeit erfordern.

Wichtige Eigenschaften eines guten Startpunktes sind allein

a) eine niedrige Energie (die aber nicht minimal sein muß) und

b) eine Definition der inneren Elektronenschalen (etwa der 1s-Orbitale) in der Art, daß bei den nachfolgenden Schritten die Behandlung dieser Schalen als starrer Rumpf gerechtfertigt ist.

2.3. Eliminierung unphysikalischer Lösungen am Ausgangspunkt

Die Möglichkeit, von traditionellen Startpunkten abweichen zu dürfen, erweist sich insbesondere bei einem MCSCF-Start als nützlich. Denn schon bei der einfachsten Form des MCSCF, beim Zweikonfigurationen-SCF ("DCSCF") zeigt sich, daß MCSCF-Lösungen nicht immer eindeutig definiert sind.

Enthält ein Molekül eine langgestreckte chemische Bindung, so ist die Links-Rechts-Korrelation dieser Bindung im allgemeinen der größte Einzelbeitrag zur Korrelationsenergie. Verkürzt man diese Bindung, so gelangt man jedoch irgendwann an einen Punkt, an dem die Links-Rechts-Korrelation einer anderen Bindung ebenso groß ist. An diesem Punkt existieren für das DCSCF dementsprechend zwei energetisch äquivalente Lösungen. Diese Entartung ist

methodisch bedingt, also unphysikalisch. Durchgeführte Rechnungen zeigen, daß die beiden Lösungen nicht auf einen punktförmigen Bereich beschränkt sind. Vielmehr werden bei MCSCF-Rechnungen fast immer über weite Bereiche vielfache Lösungen erhalten, von denen die eine Lösung die energetisch stabile Lösung ist, während die anderen Lösungen in der Mehrzahl metastabil und unphysikalisch sind. Welche der Lösungen tatsächlich erhalten wird, richtet sich nach der Art der Startvektoren. Noch schlimmer ist, daß bei Veränderungen des Kerngerüstes stabile Lösungen gleitend in metastabile Lösungen übergehen und umgekehrt. Zudem werden metastabile Lösungen jenseits kritischer Kernkonstellationen instabil, d.h. ihre Existenz ist bezüglich einiger molekularer Koordinaten begrenzt, was zu Unstetigkeiten bei der Berechnung von Energie-Hyperflächen führt. Dies gilt insbesondere auch für vermiedene Überkreuzungen.

Abhilfe läßt sich, wenn auch ohne die gewünschte absolute Garantie, durch Eingriffe in die Stationaritätsbedingungen (oder " Brillouinbedingungen " oder " Selbstkonsistenz-bedingungen ") erreichen.

Betrachten wir zunächst die ursprünglichen Stationaritäts-bedingungen für MCSCF (Gln. (2-3) bis (2-13)), wobei

A , B doppelt besetzte Orbitale,

i , j partiell besetzte Orbitale und

a , b unbesetzte Orbitale

bezeichnen. Rotationswinkel zwischen den orthonormierten Orbitalen sind mit α , Rotations-winkel zwischen den orthonormierten Slaterdeterminanten Φ sind

mit β bezeichnet worden. Die ursprünglichen Stationaritäts-bedingungen ergeben sich aus der Minimierung der in Gl. (2-3) aufgeführten Energie E_{MCSCF}.

$$E_{MCSCF} = \sum_I \sum_J c_I \cdot c_J \cdot \langle \Phi_I | H | \Phi_J \rangle \qquad 2\text{-}3$$

$$\emptyset = \partial E_{MCSCF} / \partial \beta_{IJ} \qquad 2\text{-}4$$

$$\emptyset = \sum_J \langle \Phi_I | H | \Phi_J \rangle \cdot c_J - E_{MCSCF} \cdot c_I \qquad 2\text{-}5$$

$$\emptyset = \partial E_{MCSCF} / \partial \alpha_{A\,i} \qquad 2\text{-}6$$

$$\emptyset = \langle A | \bar{F} - F_i | i \rangle \qquad 2\text{-}7$$

$$\emptyset = \partial E_{MCSCF} / \partial \alpha_{A\,a} \qquad 2\text{-}8$$

$$\emptyset = \langle A | \bar{F} | a \rangle \qquad 2\text{-}9$$

$$\emptyset = \partial E_{MCSCF} / \partial \alpha_{i\,j} \qquad 2\text{-}10$$

$$\emptyset = \langle i | F_i - F_j | j \rangle \qquad 2\text{-}11$$

$$\emptyset = \partial E_{MCSCF} / \partial \alpha_{i\,a} \qquad 2\text{-}12$$

$$\emptyset = \langle i | F_i | a \rangle \qquad 2\text{-}13$$

Die Fockoperatoren $\bar{F}$ und F_i sind durch (2-8), (2-9) und durch (2-12), (2-13) definiert.

Um die Rumpforbitale (etwa die 1s - Orbitale) festzulegen, ist

noch die Gleichung (2-14) hinzuzufügen.

$$\emptyset = \langle A | \bar{F} | B \rangle \cdot (1 - \delta_{AB}) \qquad 2\text{-}14$$

Unstetigkeiten bei der MCSCF - Berechnung von Energie-Hyperflächen lassen sich nun weitgehend eliminieren, wenn die Gleichung (2-7) durch die Gleichung (2-15) ersetzt wird. Die doppelt besetzten Orbitale werden dann bezüglich des gemittelten Hartree-Fock-Feldes optimiert. Eine energie-absenkende Mischung doppelt besetzter Hartree-Fock-Orbitale (SCF - Orbitale) mit partiell besetzten Orbitalen, im Extremfall eine Vertauschung doppelt besetzter Hartree-Fock-Orbitale mit partiell besetzten Orbitalen, wird so weitgehend unterbunden.

$$\emptyset = \langle A | \bar{F} | i \rangle \qquad 2\text{-}15$$

ersetzt Gl. (2-7)

Praktisch bedeutet diese Veränderung, daß die in Gl. (2-3) definierte Energie nicht mehr bezüglich aller Koeffizienten minimiert wird, obgleich die mit (2-5), (2-9), (2-11), (2-13) und (2-15) definierten Orbitale eine Energie liefern, die der minimalen Energie nahekommt.

2.4. Optimierung der Orbitale für genäherte Energie-Ausdrücke

Wie wirken sich nun Näherungen in den Stationaritätsbedingungen auf die ermittelten Orbitale und die daraus berechnete Energie aus ? Zur Beantwortung dieser Frage verändern wir den in Gl. (2-3) definierten Energie-Ausdruck, indem wir z.B. einige Beiträge vernachlässigen. Diese Veränderung bezeichnen wir mit ΔE (siehe Gl. (2-16)). Stellvertretend für die oben angegebenen Rotationswinkel führen wir die Überlegungen für nur einen Variationsparameter λ durch. Sowohl die minimale Energie E_{MCSCF} als auch der Energiebeitrag ΔE lassen sich in eine Taylor-Reihe bezüglich des Parameters λ entwickeln (Gln. (2-17) , (2-18)). Wegen der Extremwerteigenschaft von E_{MCSCF} gilt zudem die Gl. (2-19) .

$$E_{MCSCF,\Delta E} = E_{MCSCF} + \Delta E \qquad 2\text{-}16$$

$$(E_{MCSCF})_\lambda = (E_{MCSCF})_\varnothing + (\partial E_{MCSCF}/\partial\lambda)_\varnothing \cdot \Delta\lambda + (1/2)\cdot(\partial^2 E_{MCSCF}/\partial\lambda^2)_\varnothing \cdot (\Delta\lambda)^2 + \ldots \qquad 2\text{-}17$$

$$(\Delta E)_\lambda = (\Delta E)_\varnothing + (\partial \Delta E/\partial\lambda)_\varnothing \cdot \Delta\lambda + (1/2)\cdot(\partial^2 \Delta E/\partial\lambda^2)_\varnothing \cdot (\Delta\lambda)^2 + \ldots \qquad 2\text{-}18$$

$$(\partial E_{MCSCF}/\partial\lambda)_\varnothing = \varnothing \qquad 2\text{-}19$$

Minimieren wir die Näherungsenergie $E_{MCSCF,\Delta E}$ (Gln. (2-16), (2-2Ø)), so erhalten wir zumindest in der Nähe des Minimums den in Gl. (2-21) angegebenen Ausdruck für die Veränderung des Parameters λ, wobei der Nenner D in Gl. (2-22) aufgeführt ist.

$$\emptyset = \partial E_{MCSCF,\Delta E} / \partial \lambda \qquad 2\text{-}2\emptyset$$

$$\Delta\lambda = -(\partial \Delta E / \partial \lambda)_{\emptyset} / D \qquad 2\text{-}21$$

$$D = (\partial^2 (E_{MCSCF} + \Delta E) / \partial \lambda^2)_{\emptyset} \qquad 2\text{-}22$$

Die Energie $E_{MCSCF,appr.orbs.}$, die mit diesem veränderten Parameter λ erhalten wird (Gl. (2-23)) berechnet sich aus den Gln. (2-17) und (2-19).

$$E_{MCSCF,appr.orbs.} \approx E_{MCSCF} + (1/2)\cdot(\partial^2 E_{MCSCF} / \partial \lambda^2)_{\emptyset} \cdot [(\partial \Delta E / \partial \lambda)_{\emptyset} / D]^2 \qquad 2\text{-}23$$

Diese Energie $E_{MCSCF,appr.orbs.}$ unterscheidet sich also von der minimalen Energie E_{MCSCF} durch ein Glied, das quadratisch mit der anfänglich formulierten Zusatzenergie ΔE anwächst.

2.5. Einige Beispiele für die Optimierung von Orbitalen

Abgeschlossenschalige MCSCF-Ansätze, wie sie in den folgenden Beispielen für eine näherungsweise Bestimmung von molekularen Orbitalen vorgeschlagen werden, haben erstens den Vorteil einer vergleichsweise geringen Rechenzeit, da für die MCSCF-Iterationen nur Coulomb-Operatoren J_{ii} und Austausch-Operatoren K_{ii} benötigt werden. Zweitens ist die relativ hohe Übersichtlichkeit dieser Ansätze von Vorteil, was z.B. im Zusammenhang mit den weiter oben erwähnten MCSCF-Instabilitäten nützlich sein kann.

2.5.1. Beispiel: Stickstoff, N_2

Für das dissoziierte Stickstoffmolekül ist die einfachste Singulett-Wellenfunktion, die allen Symmetrie-Anforderungen gerecht wird, in Gl. (2-24) aufgeführt. Die Gleichung (2-25) zeigt den Ausdruck für die entsprechende Energie.

Schon für endliche Kernabstände gelten Beziehungen wie z.B. die Gl. (2-27). Im dissoziierten System werden die Orbitale σ, x und y sowie auch die Orbitale σ^*, x^* und y^* bezüglich dieser Beziehungen äquivalent. Dies ist aus den Gleichungen (2-28) bis (2-33) zu ersehen, die den Zusammenhang zwischen molekularen und atomaren Orbitalen aufzeigen. Für die Transformation von molekularen Integralen zu atomaren Integralen ist schließlich die Gleichung (2-34) als Beispiel aufgeführt. Aus der Gesamtheit dieser Beziehungen folgt, daß der Ausdruck für die molekulare Energie des dissoziierten Stickstoffmoleküls (Gl. (2-25)) bis auf einen Faktor zwei mit jenem Energieausdruck übereinstimmt, der beim offenschaligen SCF zur Optimierung der Orbitale des Stickstoffatoms im ^4S - Grundzustand herangezogen wird (siehe Gln. (2-26), (2-35)).

$$\Psi_{MCSCF}(N_2\ ,\ {}^1\Sigma_g^+\ ,\ R \to \infty) =$$

$$(1/4)\cdot\Big[\ |\ \text{core}\ \sigma\ \bar{\sigma}\ x\ \bar{x}\ y\ \bar{y}\ |$$
$$-|\ \text{core}\ \sigma^*\ \bar{\sigma}^*\ x\ \bar{x}\ y\ \bar{y}\ | + |\ \text{core}\ \sigma\ \bar{\sigma}\ x^*\ \bar{x}^*\ y^*\ \bar{y}^*\ |$$
$$-|\ \text{core}\ \sigma\ \bar{\sigma}\ x^*\ \bar{x}^*\ y\ \bar{y}\ | + |\ \text{core}\ \sigma^*\ \bar{\sigma}^*\ x\ \bar{x}\ y^*\ \bar{y}^*\ |$$
$$-|\ \text{core}\ \sigma\ \bar{\sigma}\ x\ \bar{x}\ y^*\ \bar{y}^*\ | + |\ \text{core}\ \sigma^*\ \bar{\sigma}^*\ x^*\ \bar{x}^*\ y\ \bar{y}\ |$$
$$-|\ \text{core}\ \sigma^*\ \bar{\sigma}^*\ x^*\ \bar{x}^*\ y^*\ \bar{y}^*\ |\ \Big]$$

$$-(1/12)\cdot\Big[\ |\ \text{core}\ \sigma^*\ \bar{\sigma}\ x\ \bar{x}^*\ y\ \bar{y}\ | + |\ \text{core}\ \sigma\ \bar{\sigma}^*\ x^*\ \bar{x}\ y\ \bar{y}\ |$$
$$-|\ \text{core}\ \sigma^*\ \bar{\sigma}\ x^*\ \bar{x}\ y\ \bar{y}\ | - |\ \text{core}\ \sigma\ \bar{\sigma}^*\ x\ \bar{x}^*\ y\ \bar{y}\ |$$
$$+2\cdot|\ \text{core}\ x^*\ \bar{\sigma}\ x\ \bar{\sigma}^*\ y\ \bar{y}\ | + 2\cdot|\ \text{core}\ \sigma\ \bar{x}^*\ \sigma^*\ \bar{x}\ y\ \bar{y}\ |$$
$$+|\ \text{core}\ \sigma^*\ \bar{\sigma}\ x\ \bar{x}\ y\ \bar{y}^*\ | + |\ \text{core}\ \sigma\ \bar{\sigma}^*\ x\ \bar{x}\ y^*\ \bar{y}\ |$$
$$-|\ \text{core}\ \sigma^*\ \bar{\sigma}\ x\ \bar{x}\ y^*\ \bar{y}\ | - |\ \text{core}\ \sigma\ \bar{\sigma}^*\ x\ \bar{x}\ y\ \bar{y}^*\ |$$
$$+2\cdot|\ \text{core}\ y^*\ \bar{\sigma}\ x\ \bar{x}\ y\ \bar{\sigma}^*\ | + 2\cdot|\ \text{core}\ \sigma\ \bar{y}^*\ x\ \bar{x}\ \sigma^*\ \bar{y}\ |$$
$$+|\ \text{core}\ \sigma\ \bar{\sigma}\ x^*\ \bar{x}\ y\ \bar{y}^*\ | + |\ \text{core}\ \sigma\ \bar{\sigma}\ x\ \bar{x}^*\ y^*\ \bar{y}\ |$$
$$-|\ \text{core}\ \sigma\ \bar{\sigma}\ x^*\ \bar{x}\ y^*\ \bar{y}\ | - |\ \text{core}\ \sigma\ \bar{\sigma}\ x\ \bar{x}^*\ y\ \bar{y}^*\ |$$
$$+2\cdot|\ \text{core}\ \sigma\ \bar{\sigma}\ y^*\ \bar{x}\ y\ \bar{x}^*\ | + 2\cdot|\ \text{core}\ \sigma\ \bar{\sigma}\ x\ \bar{y}^*\ x^*\ \bar{y}\ |\ \Big]$$

$$+(1/12)\cdot\Big[\ |\ \text{core}\ \sigma\ \bar{\sigma}^*\ x^*\ \bar{x}\ y^*\ \bar{y}^*\ | + |\ \text{core}\ \sigma^*\ \bar{\sigma}\ x\ \bar{x}^*\ y^*\ \bar{y}^*\ |$$
$$-|\ \text{core}\ \sigma\ \bar{\sigma}^*\ x\ \bar{x}^*\ y^*\ \bar{y}^*\ | - |\ \text{core}\ \sigma^*\ \bar{\sigma}\ x^*\ \bar{x}\ y^*\ \bar{y}^*\ |$$
$$+2\cdot|\ \text{core}\ x\ \bar{\sigma}^*\ x^*\ \bar{\sigma}\ y^*\ \bar{y}^*\ | + 2\cdot|\ \text{core}\ \sigma^*\ \bar{x}\ \sigma\ \bar{x}^*\ y^*\ \bar{y}^*\ |$$
$$+|\ \text{core}\ \sigma\ \bar{\sigma}^*\ x^*\ \bar{x}^*\ y^*\ \bar{y}\ | + |\ \text{core}\ \sigma^*\ \bar{\sigma}\ x^*\ \bar{x}^*\ y\ \bar{y}^*\ |$$
$$-|\ \text{core}\ \sigma\ \bar{\sigma}^*\ x^*\ \bar{x}^*\ y\ \bar{y}^*\ | - |\ \text{core}\ \sigma^*\ \bar{\sigma}\ x^*\ \bar{x}^*\ y^*\ \bar{y}\ |$$
$$+2\cdot|\ \text{core}\ y\ \bar{\sigma}^*\ x^*\ \bar{x}^*\ y^*\ \bar{\sigma}\ | + 2\cdot|\ \text{core}\ \sigma^*\ \bar{y}\ x^*\ \bar{x}^*\ \sigma\ \bar{y}^*\ |$$
$$+|\ \text{core}\ \sigma^*\ \bar{\sigma}^*\ x\ \bar{x}^*\ y^*\ \bar{y}\ | + |\ \text{core}\ \sigma^*\ \bar{\sigma}^*\ x^*\ \bar{x}\ y\ \bar{y}^*\ |$$
$$-|\ \text{core}\ \sigma^*\ \bar{\sigma}^*\ x\ \bar{x}^*\ y\ \bar{y}^*\ | - |\ \text{core}\ \sigma^*\ \bar{\sigma}^*\ x^*\ \bar{x}\ y^*\ \bar{y}\ |$$
$$+2\cdot|\ \text{core}\ \sigma^*\ \bar{\sigma}^*\ y\ \bar{x}^*\ y^*\ \bar{x}\ | + 2\cdot|\ \text{core}\ \sigma^*\ \bar{\sigma}^*\ x^*\ \bar{y}\ x\ \bar{y}^*\ |\ \Big]$$

$$E_{MCSCF}(N_2, {}^1\Sigma_g^+, R \rightarrow \infty) = E_{core}(N_2, {}^1\Sigma_g^+, R \rightarrow \infty)$$
$$+ 2\cdot\langle\sigma | F_{core,N_2} | \sigma\rangle + 4\cdot\langle x\cdot x | y\cdot y\rangle - 4\cdot\langle x\cdot y | x\cdot y\rangle$$
$$+ 2\cdot\langle y | F_{core,N_2} | y\rangle + 4\cdot\langle x\cdot x | \sigma\cdot\sigma\rangle - 4\cdot\langle x\cdot\sigma | x\cdot\sigma\rangle$$
$$+ 2\cdot\langle x | F_{core,N_2} | x\rangle + 4\cdot\langle y\cdot y | \sigma\cdot\sigma\rangle - 4\cdot\langle y\cdot\sigma | y\cdot\sigma\rangle \qquad 2\text{-}25$$

$$E_{SCF}(N, {}^4S) = E_{core}(N, {}^4S)$$
$$+ \langle z_N | F_{core,N} | z_N\rangle + \langle x_N\cdot x_N | y_N\cdot y_N\rangle - \langle x_N\cdot y_N | x_N\cdot y_N\rangle$$
$$+ \langle y_N | F_{core,N} | y_N\rangle + \langle x_N\cdot x_N | z_N\cdot z_N\rangle - \langle x_N\cdot z_N | x_N\cdot z_N\rangle$$
$$+ \langle x_N | F_{core,N} | x_N\rangle + \langle y_N\cdot y_N | z_N\cdot z_N\rangle - \langle y_N\cdot z_N | y_N\cdot z_N\rangle \qquad 2\text{-}26$$

$$\langle x\cdot x | x\cdot x\rangle = \langle x\cdot x | y\cdot y\rangle + 2\cdot\langle x\cdot y | x\cdot y\rangle \qquad 2\text{-}27$$

Für N_2 und $R \rightarrow \infty$ gilt:

$$x = \mathrm{sqrt}(1/2)\cdot(x_{N1} + x_{N2}) \qquad 2\text{-}28$$

$$x^* = \mathrm{sqrt}(1/2)\cdot(x_{N1} - x_{N2}) \qquad 2\text{-}29$$

$$y = \mathrm{sqrt}(1/2)\cdot(y_{N1} + y_{N2}) \qquad 2\text{-}3\emptyset$$

$$y^* = \mathrm{sqrt}(1/2)\cdot(y_{N1} - y_{N2}) \qquad 2\text{-}31$$

$$\sigma = \mathrm{sqrt}(1/2)\cdot(z_{N1} + z_{N2}) \qquad 2\text{-}32$$

$$\sigma^* = \mathrm{sqrt}(1/2)\cdot(z_{N1} - z_{N2}) \qquad 2\text{-}33$$

und:

$$\langle x\cdot x | y\cdot y\rangle = (1/4)\cdot\langle x_{N1}\cdot x_{N1} | y_{N1}\cdot y_{N1}\rangle + (1/4)\cdot\langle x_{N2}\cdot x_{N2} | y_{N2}\cdot y_{N2}\rangle \qquad 2\text{-}34$$

$$E_{MCSCF}(N_2, {}^1\Sigma_g^+, R \rightarrow \infty) = 2\cdot E_{SCF}(N, {}^4S) \qquad 2\text{-}35$$

Beschränkt man sich beim Stickstoffmolekül auf geschlossenschalige Slater-Determinanten (Gl. (2-36)), so ist die Wellenfunktion minimaler Energie für das dissoziierte System auch hier durch die Symmetrie festgelegt (Gl. (2-37)). Der zugeordnete Energieausdruck (Gl. (2-38)) unterscheidet sich von der Energie des offenschaligen MCSCF-Ansatzes (Gl. (2-25)) nur in einigen Austauschintegralen. Die Differenzenergie ΔE ist also klein (Gl. (2-39)). Folglich unterscheiden sich die mit (2-25) berechneten Orbitale von den mit (2-38) berechneten Orbitalen nur geringfügig, und die Voraussetzung für die Beziehung (2-23) ist gut erfüllt.

$$\Psi_{MCSCF,\Delta E}(N_2, {}^1\Sigma_g^+) = c_\varnothing \cdot |\,\text{core}\ \sigma\ \bar{\sigma}\ x\ \bar{x}\ y\ \bar{y}\,| - c_1 \cdot |\,\text{core}\ \sigma^*\ \bar{\sigma}^*\ x\ \bar{x}\ y\ \bar{y}\,| + c_3 \cdot |\,\text{core}\ \sigma\ \bar{\sigma}\ x^*\ \bar{x}^*\ y^*\ \bar{y}^*\,| - c_2 \cdot |\,\text{core}\ \sigma\ \bar{\sigma}\ x^*\ \bar{x}^*\ y\ \bar{y}\,| + c_4 \cdot |\,\text{core}\ \sigma^*\ \bar{\sigma}^*\ x\ \bar{x}\ y^*\ \bar{y}^*\,| - c_2 \cdot |\,\text{core}\ \sigma\ \bar{\sigma}\ x\ \bar{x}\ y^*\ \bar{y}^*\,| + c_4 \cdot |\,\text{core}\ \sigma^*\ \bar{\sigma}^*\ x^*\ \bar{x}^*\ y\ \bar{y}\,| - c_5 \cdot |\,\text{core}\ \sigma^*\ \bar{\sigma}^*\ x^*\ \bar{x}^*\ y^*\ \bar{y}^*\,| \qquad 2\text{-}36$$

Für $R \to \infty$ vereinfacht sich die Gleichung (2-36):

$$c_\varnothing = c_1 = c_2 = c_3 = c_4 = c_5 = \text{sqrt}(1/8) \qquad 2\text{-}37$$

$$E_{MCSCF,\Delta E}(N_2, {}^1\Sigma_g^+, R \to \infty) = E_{core}(N_2, {}^1\Sigma_g^+, R \to \infty) + 2 \cdot \langle \sigma | F_{core,N_2} | \sigma \rangle + 4 \cdot \langle x \cdot x | y \cdot y \rangle - 2 \cdot \langle x \cdot y | x \cdot y \rangle + 2 \cdot \langle y | F_{core,N_2} | y \rangle + 4 \cdot \langle x \cdot x | \sigma \cdot \sigma \rangle - 2 \cdot \langle x \cdot \sigma | x \cdot \sigma \rangle + 2 \cdot \langle x | F_{core,N_2} | x \rangle + 4 \cdot \langle y \cdot y | \sigma \cdot \sigma \rangle - 2 \cdot \langle y \cdot \sigma | y \cdot \sigma \rangle \qquad 2\text{-}38$$

$$\Delta E(N_2, {}^1\Sigma_g^+, R \to \infty) = 2 \cdot \langle x \cdot y | x \cdot y \rangle + 2 \cdot \langle x \cdot \sigma | x \cdot \sigma \rangle + 2 \cdot \langle y \cdot \sigma | y \cdot \sigma \rangle \qquad 2\text{-}39$$

Optimiert man die Orbitale für den Energieausdruck (2-38) und berechnet man anschließend mit diesen Näherungsorbitalen die durch die Gl. (2-24) definierte Energie, so erhält man einen Wert, der sich von dem MCSCF - Resultat (vgl. z.B. Gl. (2-35)) um weniger als $1 \cdot 1\emptyset^{-3}$ a.u. unterscheidet (z.B. mit einer " triple zeta plus 2 d " - Basis).

Der in (2-36) aufgeführte geschlossenschalige MCSCF - Ansatz kann auch bei endlichen Kernabständen zur Ermittlung von Näherungsorbitalen herangezogen werden. Mit diesen Orbitalen wird dann eine Näherung für die Energie des offenschaligen MCSCF - Ansatzes aus einer Konfigurationswechselwirkung erhalten, bei der die in der Gl. (2-24) auftretenden Determinanten berücksichtigt werden. Diese CI - Energie stimmt definitionsgemäß mit der in (2-23) angegebenen Energie $E_{MCSCF,appr.orbs.}$ überein.

Für das dissoziierte System sind die unter Verwendung der Näherungsorbitale ermittelten CI - Koeffizienten aus Symmetriegründen mit den in Gl. (2-24) angegebenen CI - Koeffizienten identisch.

2.5.2. Beispiel : Kohlenmonoxid, CO

Um geeignete Orbitale für Kohlenmonoxid, CO , bei unterschiedlichen Kernabständen zu gewinnen, können wir einen geschlossenschaligen MCSCF - Ansatz mit 8 Determinanten wählen, so wie er in Gl. (2-36) angegeben ist. Eine Analyse der so ermittelten Orbitale und CI - Koeffizienten führt jedoch zu einem einfacheren Ansatz.

Mit wachsendem Bindungsabstand werden zunächst die beiden π - Bindungen homolytisch gespalten, während die σ - Bindung nur aufgeweitet wird. Bei einer weiteren Vergrößerung des Kernabstandes wird dann die σ - Bindung heterolytisch aufgebrochen, d.h. das σ - Orbital geht in ein fast doppelt besetztes p - Orbital des Sauerstoffatoms über. Dementsprechend kann das σ - Orbital dem Rumpf zugeschlagen werden, und es lassen sich die Orbitale, die für die Beschreibung des dissoziierenden Kohlenmonoxids unverzichtbar benötigt werden, bereits aus einem geschlossenschaligen MCSCF - Ansatz mit nur 4 Determinanten gewinnen (Gl. (2-4Ø)). Im vollständig dissoziierten System legt auch hier die Symmetrie die CI - Koeffizienten fest (Gl. (2-41)). Die Energie des geschlossenschaligen MCSCF - Ansatzes ist dann durch den Ausdruck (2-42) gegeben.

$$\Psi_{MCSCF,\Delta E}(CO\ ,\ {}^1\Sigma^+) = c_\emptyset \cdot |\ core\ x\ \bar{x}\ y\ \bar{y}\ | - c_1 \cdot |\ core\ x^*\ \overline{x^*}\ y\ \bar{y}\ | - c_1 \cdot |\ core\ x\ \bar{x}\ y^*\ \overline{y^*}\ | + c_2 \cdot |\ core\ x^*\ \overline{x^*}\ y^*\ \overline{y^*}\ | \qquad 2\text{-}4\emptyset$$

Für $R \rightarrow \infty$ vereinfacht sich die Gleichung (2-4Ø):

$$c_{\emptyset} = c_1 = c_2 = 1/2 \qquad 2\text{-}41$$

$$E_{MCSCF,\Delta E}(CO\ ,\ ^1\Sigma^+\ ,\ R \rightarrow \infty) = E_{core}(CO\ ,\ ^1\Sigma^+\ ,\ R \rightarrow \infty)$$
$$+ 2 \cdot \langle x | F_{core,CO} | x \rangle$$
$$+ 2 \cdot \langle y | F_{core,CO} | y \rangle + 4 \cdot \langle x \cdot x | y \cdot y \rangle - 2 \cdot \langle x \cdot y | x \cdot y \rangle \qquad 2\text{-}42$$

In der Gleichung (2-43) ist die einfachste Singulett-Wellenfunktion aufgeführt, die beim dissoziierten Kohlenmonoxid allen Symmetrie-Anforderungen gerecht wird. Der Zusammenhang zwischen molekularen und atomaren Orbitalen ist in (2-45) bis (2-48) angegeben. Die der Wellenfunktion (2-43) entsprechende Energie (Gl. (2-44)) ist gleich der Summe der SCF-Energien der beiden Atome (Gl. (2-49)) und unterscheidet sich von der Energie des geschlossenschaligen MCSCF-Ansatzes (Gln. (2-4Ø), (2-41), (2-42)) wie beim dissoziierten Stickstoffmolekül nur in einigen Austauschintegralen (Gl. (2-5Ø)). Dementsprechend führen die aus (2-4Ø) gewonnenen Näherungsorbitale auch hier zu einer sehr guten Näherung für die Energie des offenschaligen MCSCF-Ansatzes. Für endliche Kernabstände muß diese Näherungsenergie wieder mit Hilfe einer Konfigurationswechselwirkung ermittelt werden.

$$\Psi_{MCSCF}(CO, {}^1\Sigma^+, R \rightarrow \infty) = (1/4)\cdot\mathrm{sqrt}(3)\cdot\Big[\,|\,\mathrm{core}\ x\ \bar{x}\ y\ \bar{y}\,| - |\,\mathrm{core}\ x^*\ \bar{x}^*\ y\ \bar{y}\,| - |\,\mathrm{core}\ x\ \bar{x}\ y^*\ \bar{y}^*\,| + |\,\mathrm{core}\ x^*\ \bar{x}^*\ y^*\ \bar{y}^*\,|\Big]$$

$$-(1/12)\cdot\mathrm{sqrt}(3)\cdot\Big[\,|\,\mathrm{core}\ x^*\ \bar{x}\ y\ \bar{y}^*\,| + |\,\mathrm{core}\ x\ \bar{x}^*\ y^*\ \bar{y}\,| - |\,\mathrm{core}\ x^*\ \bar{x}\ y^*\ \bar{y}\,| - |\,\mathrm{core}\ x\ \bar{x}^*\ y\ \bar{y}^*\,| + 2\cdot|\,\mathrm{core}\ y^*\ \bar{x}\ y\ \bar{x}^*\,| + 2\cdot|\,\mathrm{core}\ x\ \bar{y}^*\ x^*\ \bar{y}\,|\Big]$$

2-43

$$E_{MCSCF}(CO, {}^1\Sigma^+, R \rightarrow \infty) = E_{core}(CO, {}^1\Sigma^+, R \rightarrow \infty) + 2\cdot\langle x\,|\,F_{core,CO}\,|\,x\rangle + 2\cdot\langle y\,|\,F_{core,CO}\,|\,y\rangle + 4\cdot\langle x\cdot x\,|\,y\cdot y\rangle - 4\cdot\langle x\cdot y\,|\,x\cdot y\rangle$$

2-44

Für CO und $R \rightarrow \infty$ gilt:

$$x = \mathrm{sqrt}(1/2)\cdot(x_C + x_O) \qquad 2\text{-}45$$

$$x^* = \mathrm{sqrt}(1/2)\cdot(x_C - x_O) \qquad 2\text{-}46$$

$$y = \mathrm{sqrt}(1/2)\cdot(y_C + y_O) \qquad 2\text{-}47$$

$$y^* = \mathrm{sqrt}(1/2)\cdot(y_C - y_O) \qquad 2\text{-}48$$

$$E_{MCSCF}(CO, {}^1\Sigma^+, R \rightarrow \infty) = E_{SCF}(C, {}^3P) + E_{SCF}(O, {}^3P)$$

2-49

$$\Delta E(CO, {}^1\Sigma^+, R \rightarrow \infty) = 2\cdot\langle x\cdot y\,|\,x\cdot y\rangle = (1/2)\cdot\langle x_C\cdot y_C\,|\,x_C\cdot y_C\rangle + (1/2)\cdot\langle x_O\cdot y_O\,|\,x_O\cdot y_O\rangle$$

2-5Ø

2.5.3. Beispiel : Stickstoffmonoxid, NO

Auch die Orbitale des dissoziierten Stickstoffmonoxids, also eines Moleküls mit ungerader Elektronenzahl, lassen sich aus einem geschlossenschaligen MCSCF - Ansatz ermitteln. Wir wenden uns dabei zunächst dem Stickstoffmonoxid am Gleichgewichts-Kernabstand zu, wo eine offenschalige Eindeterminanten - SCF - Beschreibung sinnvoll ist.

Formal läßt sich das Stickstoffmonoxidmolekül als Bruchstück eines geschlossenschaligen Moleküls A-NO auffassen, bei dem die Bindung A-N dissoziiert ist. Bei dem Bruchstück A wird dabei vorausgesetzt, daß es ebenfalls eine ungerade Anzahl von Elektronen aufweist. Die entsprechende MCSCF - Wellenfunktion ist in (2-51) angegeben. Die zugeordnete Energie (Gl. (2-52)) ist gleich der Summe der SCF - Energien der beiden Bruchstücke. Unter Berücksichtigung der in (2-53) und (2-54) aufgeführten Transformation werden schließlich genau dieselben Orbitale erhalten, die sich aus einer offenschaligen SCF - Rechnung für das NO - Molekül ergeben.

Die Transformationsgleichungen (2-53) und (2-54) behalten auch bei allen folgenden Überlegungen ihre Gültigkeit.

$$\Psi_{MCSCF}\,(\,A\text{-}NO\,,\,{}^{1}\Gamma\,,\,R_{AN}\rightarrow\infty\,)\,=$$

$$\text{sqrt}(1/2)\cdot\left[\,|\,\text{core}_{A\text{-}NO}\;\;y_{AN}\;\overline{y_{AN}}\,|\,-\,|\,\text{core}_{A\text{-}NO}\;\;y^{*}_{AN}\;\overline{y^{*}_{AN}}\,|\,\right]$$

2-51

$$E_{MCSCF}\,(\,A\text{-}NO\,,\,{}^{1}\Gamma\,,\,R_{AN}\rightarrow\infty\,)\,=\,E_{SCF}\,(\,A\,,\,{}^{2}\Gamma\,)\,+\,E_{SCF}\,(\,NO\,,\,{}^{2}\Pi\,)$$

2-52

$$y_{A}\;=\;\text{sqrt}(1/2)\cdot(\,y_{AN}+y^{*}_{AN}\,)$$

2-53

$$y_{N}\;=\;\text{sqrt}(1/2)\cdot(\,y_{AN}-y^{*}_{AN}\,)$$

2-54

Um eine hohe Symmetrie (C_{2v}) für das Gesamtsystem A-NO sicherzustellen, ist das Bruchstück A aus zwei Zentren mit jeweils einer Ladung 1,5 und insgesamt drei Elektronen aufgebaut. Zur Erhöhung der Verständlichkeit sind in (2-55) die Koordinaten und Ladungen des Systems A-NO aufgeführt (in atomaren Einheiten).

x-, y-, z-Koordinaten, Ladung

Ø.Ø	1.1	-4Ø.Ø	1.5
Ø.Ø	-1.1	-4Ø.Ø	1.5
Ø.Ø	Ø.Ø	Ø.Ø	7.Ø
Ø.Ø	Ø.Ø	R_{NO}	8.Ø

2-55

Orbitale für das dissoziierende Stickstoffmonoxid lassen sich nun aus dem geschlossenschaligen MCSCF-Ansatz (2-56) ermitteln. Alle doppelt besetzten Orbitale sind hierbei dem Rumpf zugeordnet worden. Für die CI-Koeffizienten des vollständig dissoziierten Stickstoffmonoxids gilt aus Symmetriegründen die Beziehung (2-57).

$$\Psi_{MCSCF,\Delta E}\,(\,A\text{-}NO\,,\,{}^1\Gamma\,,\,R_{AN}\rightarrow\infty\,)\;=$$

$$c_\varnothing\cdot\mathrm{sqrt}(1/2)\cdot\Big[\,|\,\mathrm{core}\;\;\sigma_{NO}\,\overline{\sigma_{NO}}\;x_{NO}\,\overline{x_{NO}}\;y_{AN}\,\overline{y_{AN}}\,|$$

$$-\,|\,\mathrm{core}\;\;\sigma_{NO}\,\overline{\sigma_{NO}}\;x_{NO}\,\overline{x_{NO}}\;y^*_{AN}\,\overline{y^*_{AN}}\,|\,\Big]$$

$$-c_1\cdot\mathrm{sqrt}(1/2)\cdot\Big[\,|\,\mathrm{core}\;\;\sigma^*_{NO}\,\overline{\sigma^*_{NO}}\;x_{NO}\,\overline{x_{NO}}\;y_{AN}\,\overline{y_{AN}}\,|$$

$$-\,|\,\mathrm{core}\;\;\sigma^*_{NO}\,\overline{\sigma^*_{NO}}\;x_{NO}\,\overline{x_{NO}}\;y^*_{AN}\,\overline{y^*_{AN}}\,|\,\Big]$$

$$-c_2\cdot\mathrm{sqrt}(1/2)\cdot\Big[\,|\,\mathrm{core}\;\;\sigma_{NO}\,\overline{\sigma_{NO}}\;x^*_{NO}\,\overline{x^*_{NO}}\;y_{AN}\,\overline{y_{AN}}\,|$$

$$-\,|\,\mathrm{core}\;\;\sigma_{NO}\,\overline{\sigma_{NO}}\;x^*_{NO}\,\overline{x^*_{NO}}\;y^*_{AN}\,\overline{y^*_{AN}}\,|\,\Big]$$

$$+c_3\cdot\mathrm{sqrt}(1/2)\cdot\Big[\,|\,\mathrm{core}\;\;\sigma^*_{NO}\,\overline{\sigma^*_{NO}}\;x^*_{NO}\,\overline{x^*_{NO}}\;y_{AN}\,\overline{y_{AN}}\,|$$

$$-\,|\,\mathrm{core}\;\;\sigma^*_{NO}\,\overline{\sigma^*_{NO}}\;x^*_{NO}\,\overline{x^*_{NO}}\;y^*_{AN}\,\overline{y^*_{AN}}\,|\,\Big]$$

2-56

Für $R_{NO}\rightarrow\infty$ vereinfacht sich die Gleichung (2-56):

$$c_\varnothing = c_1 = c_2 = c_3 = 1/2 \qquad 2\text{-}57$$

Eine vollständige Konfigurationswechselwirkung im begrenzten Raum der Orbitale y_N (siehe Gl. (2-54)), σ_{NO}, σ^*_{NO}, x_{NO} und x^*_{NO} (siehe Gl. (2-56)) führt schließlich zu der gewünschten Näherung $E_{MCSCF,appr.orbs.}$ für die MCSCF-Energie entlang der Stickstoffmonoxid-Potentialkurve.

Aussagen über die Qualität der Näherung lassen sich auch hier wieder aus den Resultaten gewinnen, die für das vollständig

dissoziierten System erhalten werden. Für MCSCF-Orbitale muß die Beziehung (2-58) gelten. Für die genäherten Orbitale werden die in (2-59) bis (2-63) angegebenen Werte erhalten (mit einer 8s4p1d-Basis, kontrahiert zu 5s3p1d). Der durch die Näherungsorbitale hervorgerufene Fehler ist also auch hier wieder kleiner als $1 \cdot 10^{-3}$ a.u. (er beträgt für die gewählte Basis: 0.000357 a.u.).

$$E_{MCSCF}(NO, {}^2\Pi, R_{NO} \rightarrow \infty) = E_{SCF}(N, {}^4S) + E_{SCF}(O, {}^3P) \qquad 2\text{-}58$$

$$E_{SCF}(A, {}^2\Gamma) = -2.573686 \text{ a.u.} \qquad 2\text{-}59$$

$$E_{MCSCF,appr.orbs.}(NO, {}^2\Pi, R_{NO} \rightarrow \infty) = E_{MCSCF,appr.orbs.}(A\text{-}NO, {}^1\Gamma, R_{AN} \rightarrow \infty \text{ und } R_{NO} \rightarrow \infty) - E_{SCF}(A, {}^2\Gamma)$$

$$= -129.167194 \text{ a.u.} \qquad 2\text{-}60$$

$$E_{SCF}(N, {}^4S) = -54.384800 \text{ a.u.} \qquad 2\text{-}61$$

$$E_{SCF}(O, {}^3P) = -74.782751 \text{ a.u.} \qquad 2\text{-}62$$

$$E_{SCF}(N, {}^4S) + E_{SCF}(O, {}^3P) = -129.167551 \text{ a.u.} \qquad 2\text{-}63$$

2.6. Zusammenfassender Überblick

Ziel ist es, für eine vorgegebene atomare Basis die Wellenfunktion und die zugeordnete Energie der vollständigen Konfigurationswechselwirkung des Systems mit aufwandmäßig realisierbaren Methoden so gut wie möglich zu simulieren.

Der üblicherweise beschrittene Weg beinhaltet die Definition einer Ausgangswellenfunktion (Referenzfunktion) zusammen mit einer Ausgangsenergie, die exakte Erfassung der weiteren Hauptbeiträge zur Energie, die genäherte Erfassung von Zusatzbeiträgen und die Vernachlässigung der rechenzeitintensiven Restbeiträge.

Ein gut geeigneter Ausgangspunkt setzt sinnvoll definierte molekulare Orbitale voraus. Läßt sich der Ausgangspunkt durch eine Eindeterminantenfunktion hinreichend gut beschreiben, so werden üblicherweise SCF-Orbitale gewählt. Dementsprechend erscheint es vernünftig, jene Orbitale, die in allen Komponenten einer Mehrdeterminantenfunktion voll besetzt sind, in einer Form zu definieren, die der Definition von SCF-Orbitalen möglichst nahekommt, so wie dies in der Gleichung (2-15) angegeben wurde. Diese Abweichung vom Standard-MCSCF wird zusätzlich dadurch gerechtfertigt, daß sich das Lösungsspektrum der MCSCF-Gleichungen hierbei vereinfacht, d.h. methodisch bedingte Unstetigkeiten entlang von Potentialkurven werden weitgehend

eliminiert. Auf die korrekte Beschreibung von dissoziierenden chemischen Bindungen hat diese Abwandlung der MCSCF-Gleichungen zudem keinen Einfluß.

Erst wenn man zwecks weiterer Vereinfachung einen umfangreichen MCSCF-Ansatz, der den wichtigsten asymptotischen Randbedingungen Rechnung trägt, durch einen verkleinerten MCSCF-Ansatz, z.B. durch einen geschlossenschaligen MCSCF-Ansatz ersetzt, können Abweichungen von der korrekten Beschreibung dissoziierender Bindungen auftreten.

Bei einer geeigneten Wahl dieser vereinfachten MCSCF-Ansätze lassen sich diese Abweichungen jedoch so klein halten, daß sie bei den nachfolgenden Schritten auf dem Weg zur Annäherung an die vollständige CI (s.o.) fast restlos kompensiert werden können, etwa durch eine sorgfältige Mitberücksichtigung von Einfachanregungen.

In den aufgeführten Beispielen wurde beschrieben, wie sich Näherungsorbitale mit Hilfe vereinfachter MCSCF-Ansätze ermitteln lassen. Die Ausgangswellenfunktion und die zugeordnete Ausgangsenergie, auf die die nachfolgenden Schritte bei der Simulation der vollständigen CI aufbauen, wurde bei diesen Beispielen stets mit Hilfe einer begrenzten Konfigurationswechselwirkung in der Weise ermittelt, daß sich eine gute Näherung für das Resultat des größeren MCSCF-Ansatzes ergab.

Es erscheint jedoch wünschenswert, anstelle dieser umfangreichen MCSCF-Funktion direkt die vereinfachte MCSCF-Funktion, also

z.B. eine geschlossenschalige MCSCF - Funktion als Ausgangspunkt für die Simulation der vollständigen CI des Gesamtsystems zu verwenden. Hierfür spricht die größere Übersichtlichkeit der vereinfachten MCSCF - Ansätze. Zudem sollte die relativ kleine Anzahl von Komponenten (Determinanten) zu einer erheblichen Rechenzeitersparnis führen. Gegen dieses Vorgehen spricht allerdings, daß die in den vereinfachten MCSCF - Ansätzen vernachlässigten Komponenten häufig ein relativ großes Gewicht aufweisen (siehe z.B. die Gln. (2-24) , (2-36) , (2-37)) . Damit wird den Methoden, die die (restliche) Korrelationsenergie erfassen sollen, eine hohe mathematische Stabilität abverlangt.

Auf das Problem der mathematischen Stabilität, das insbesondere dann auftritt, wenn bei der Erfassung der Korrelationsenergie teilchenzahlkonsistente Methoden eingesetzt werden, wird an späterer Stelle näher eingegangen.

2.7. Literatur

2Ø1 E. R. Davidson, in : The World of Quantum Chemistry, R. Daudel and B. Pullman, eds. (Reidel, Dodrecht, Holland 1974) p. 17 ;
S. R. Langhoff and E. R. Davidson, Intern. J. Quantum Chem. 8 (1974) 61 .

2Ø2 R. J. Buenker and S. D. Peyerimhoff, Theoret. Chim. Acta (Berl.) 35 (1974) 33 ; 39 (1975) 217 ;
R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, W. Butscher, Mol. Phys. 35 (1978) 771 .

2Ø3 W. Meyer, Intern. J. Quantum Chem. Symp. 5 (1971) 341 ;
W. Meyer, J. Chem. Phys. 58 (1973) 1Ø17 ;
W. Meyer, Theoret. Chim. Acta (Berl.) 35 (1974) 277 ;
W. Meyer, in : Modern Theoretical Chemistry, Vol. 3 , H. F. Schaefer, ed. (Plenum Press, New York and London 1977) p. 413 .

3. Anmerkungen zum beigefügten Aufsatz " Konfigurations-wechselwirkung (CI) : Genäherte Berücksichtigung von 4-fach - und 3-fach - Anregungen, eine Anwendung der Automatischen Wissensverarbeitung "

3.Ø. Vorüberlegungen

Inkrementmethoden haben den Vorteil, daß sich bei einer Berücksichtigung von nur wenigen Randbedingungen leicht eine teilchenzahlkonsistente Beschreibung eines Systems erreichen läßt. Das klassische Beispiel für Inkrementmethoden bildet die Rayleigh-Schrödinger - Störungstheorie. Von verschiedenen Arbeitsgruppen wurde gezeigt, daß sich Energie-Inkremente nicht nur mit Hilfe der Störungstheorie, sondern auch aus einer Vielzahl kleiner CI - Rechnungen gewinnen lassen. Ein Beispiel stellen die von Buenker und Peyerimhoff berechneten Korrektur-Glieder dar [3Ø1], die allerdings nicht zu einer teilchenzahl-konsistenten Beschreibung führen.

Energie-Inkremente, die aus CI - Rechnungen gewonnen werden, haben den Vorteil, daß im Gegensatz zu störungstheoretisch ermittelten Inkrementen keine Singularitäten auftreten können.

Ein Ansatz, der teilchenzahlkonsistent ist und der zudem bereits für endlich viele Glieder gegen die vollständige CI konvergiert, wurde von Nesbet [3Ø2] vorgeschlagen. Rechnungen zeigen jedoch, daß diese Reihenentwicklung am Anfang nur langsam konvergiert. Die Ursache ist darin zu finden, daß die Methode für Spinorbitale

und nicht für Ortsorbitale formuliert wurde. Für Ortsorbitale modifiziert, ergeben sich die in (3-1) bis (3-6) aufgeführten Beziehungen, die für höhere Ordnungen fortgesetzt werden können. Ein Energie-Inkrement für die zweite Ordnung wird so z.B. aus einer CI gewonnen, die die Referenzfunktion $\Phi_\varnothing$ sowie alle Anregungen einschließt, an denen die zwei besetzten Ortsorbitale beteiligt sind, die das betreffende Inkrement charakterisieren (Gln. (3-5) und (3-6)). Da Ortsorbitale doppelt besetzt sein können, werden in der zweiten Ordnung bereits einige Vierfachanregungen berücksichtigt.

Großbuchstaben bezeichnen besetzte Orbitale, Kleinbuchstaben bezeichnen unbesetzte Orbitale. Die Spinfunktionen α und β sind explizit angegeben.

Gesamtenergie $E = E_\varnothing + E_1 + E_2 + E_3 + \ldots$ 3-1

Ø. Ordnung :

$$E_\varnothing = \langle \Phi_\varnothing | H | \Phi_\varnothing \rangle \qquad 3\text{-}2$$

1. Ordnung :

$$E_1 = \sum_A \varepsilon(A) \qquad 3\text{-}3$$

$$E_\varnothing + \varepsilon(A) = E_{CI}\left[\, \Phi_\varnothing \,,\, \Phi^{a\alpha}_{A\alpha} \,,\, \Phi^{a\beta}_{A\beta} \,,\, \Phi^{a\alpha\, b\beta}_{A\alpha\, A\beta} \,\right] \qquad 3\text{-}4$$

2. Ordnung :

$$E_2 = \sum_{A<B} \sum \varepsilon(A,B) \qquad 3\text{-}5$$

$$E_{\varnothing} + \varepsilon(A) + \varepsilon(B) + \varepsilon(A,B) = E_{CI}\Big[\ \Phi_{\varnothing}\ ,\ \Phi^{a\alpha\ b\beta\ c\alpha\ d\beta}_{A\alpha\ A\beta\ B\alpha\ B\beta}\ ,$$

$$\Phi^{a\alpha}_{A\alpha}\ ,\ \Phi^{a\beta}_{A\beta}\ ,\ \Phi^{a\alpha\ b\beta}_{A\alpha\ A\beta}\ ,\ \Phi^{a\alpha\ b\beta\ c\alpha}_{A\alpha\ A\beta\ B\alpha}\ ,\ \Phi^{a\alpha\ b\beta\ c\beta}_{A\alpha\ A\beta\ B\beta}\ ,$$

$$\Phi^{a\alpha}_{B\alpha}\ ,\ \Phi^{a\beta}_{B\beta}\ ,\ \Phi^{a\alpha\ b\beta}_{B\alpha\ B\beta}\ ,\ \Phi^{a\alpha\ b\beta\ c\alpha}_{B\alpha\ B\beta\ A\alpha}\ ,\ \Phi^{a\alpha\ b\beta\ c\beta}_{B\alpha\ B\beta\ A\beta}\ ,$$

$$\Phi^{a\alpha\ b\beta}_{A\alpha\ B\beta}\ ,\ \Phi^{a\beta\ b\alpha}_{A\beta\ B\alpha}\ ,\ \Phi^{a\alpha\ b\alpha}_{A\alpha\ B\alpha}\ ,\ \Phi^{a\beta\ b\beta}_{A\beta\ B\beta}\ \Big] \qquad 3\text{-}6$$

3. Ordnung :

$$E_3 = \sum_{A<B<C}\ \sum\ \sum\ \varepsilon(A,B,C) \qquad 3\text{-}7$$

$$E_{\varnothing} + \varepsilon(A) + \varepsilon(B) + \varepsilon(C) + \varepsilon(A,B) + \varepsilon(B,C) + \varepsilon(C,A) + \varepsilon(A,B,C) =$$

$$E_{CI}\Big[\ \Phi_{\varnothing}\ ,\ \Phi^{a\alpha\ b\beta\ c\alpha\ d\beta\ e\alpha\ f\beta}_{A\alpha\ A\beta\ B\alpha\ B\beta\ C\alpha\ C\beta}\ ,$$

$$\Phi^{a\alpha}_{A\alpha}\ ,\ \Phi^{a\beta}_{A\beta}\ ,\ \Phi^{a\alpha\ b\beta}_{A\alpha\ A\beta}\ ,\ \Phi^{a\alpha\ b\beta\ c\alpha\ d\beta\ e\alpha}_{B\alpha\ B\beta\ C\alpha\ C\beta\ A\alpha}\ ,\ \Phi^{a\alpha\ b\beta\ c\alpha\ d\beta\ e\beta}_{B\alpha\ B\beta\ C\alpha\ C\beta\ A\beta}\ ,$$

$$\Phi^{a\alpha}_{B\alpha}\ ,\ \Phi^{a\beta}_{B\beta}\ ,\ \Phi^{a\alpha\ b\beta}_{B\alpha\ B\beta}\ ,\ \Phi^{a\alpha\ b\beta\ c\alpha\ d\beta\ e\alpha}_{C\alpha\ C\beta\ A\alpha\ A\beta\ B\alpha}\ ,\ \Phi^{a\alpha\ b\beta\ c\alpha\ d\beta\ e\beta}_{C\alpha\ C\beta\ A\alpha\ A\beta\ B\beta}\ ,$$

$$\Phi^{a\alpha}_{C\alpha}\ ,\ \Phi^{a\beta}_{C\beta}\ ,\ \Phi^{a\alpha\ b\beta}_{C\alpha\ C\beta}\ ,\ \Phi^{a\alpha\ b\beta\ c\alpha\ d\beta\ e\alpha}_{A\alpha\ A\beta\ B\alpha\ B\beta\ C\alpha}\ ,\ \Phi^{a\alpha\ b\beta\ c\alpha\ d\beta\ e\beta}_{A\alpha\ A\beta\ B\alpha\ B\beta\ C\beta}\ ,$$

$$\Phi^{a\alpha\ b\beta}_{A\alpha\ B\beta}\ ,\ \Phi^{a\beta\ b\alpha}_{A\beta\ B\alpha}\ ,\ \Phi^{a\alpha\ b\alpha}_{A\alpha\ B\alpha}\ ,\ \Phi^{a\beta\ b\beta}_{A\beta\ B\beta}\ ,\ \Phi^{a\alpha\ b\beta\ c\alpha\ d\beta}_{A\alpha\ A\beta\ B\alpha\ B\beta}\ ,$$

$$\Phi^{a\alpha\ b\beta}_{B\alpha\ C\beta}\ ,\ \Phi^{a\beta\ b\alpha}_{B\beta\ C\alpha}\ ,\ \Phi^{a\alpha\ b\alpha}_{B\alpha\ C\alpha}\ ,\ \Phi^{a\beta\ b\beta}_{B\beta\ C\beta}\ ,\ \Phi^{a\alpha\ b\beta\ c\alpha\ d\beta}_{B\alpha\ B\beta\ C\alpha\ C\beta}\ ,$$

$$\Phi^{a\alpha\ b\beta}_{C\alpha\ A\beta}\ ,\ \Phi^{a\beta\ b\alpha}_{C\beta\ A\alpha}\ ,\ \Phi^{a\alpha\ b\alpha}_{C\alpha\ A\alpha}\ ,\ \Phi^{a\beta\ b\beta}_{C\beta\ A\beta}\ ,\ \Phi^{a\alpha\ b\beta\ c\alpha\ d\beta}_{C\alpha\ C\beta\ A\alpha\ A\beta}\ ,$$

$$\Phi^{a\alpha\ b\beta\ c\alpha}_{A\alpha\ A\beta\ B\alpha}\ ,\ \Phi^{a\alpha\ b\beta\ c\beta}_{A\alpha\ A\beta\ B\beta}\ ,\ \Phi^{a\alpha\ b\beta\ c\alpha}_{B\alpha\ B\beta\ A\alpha}\ ,\ \Phi^{a\alpha\ b\beta\ c\beta}_{B\alpha\ B\beta\ A\beta}\ ,$$

$$\Phi^{a\alpha\ b\beta\ c\alpha}_{B\alpha\ B\beta\ C\alpha}\ ,\ \Phi^{a\alpha\ b\beta\ c\beta}_{B\alpha\ B\beta\ C\beta}\ ,\ \Phi^{a\alpha\ b\beta\ c\alpha}_{C\alpha\ C\beta\ B\alpha}\ ,\ \Phi^{a\alpha\ b\beta\ c\beta}_{C\alpha\ C\beta\ B\beta}\ ,$$

$$\Phi^{a\alpha\ b\beta\ c\alpha}_{C\alpha\ C\beta\ A\alpha}\ ,\ \Phi^{a\alpha\ b\beta\ c\beta}_{C\alpha\ C\beta\ A\beta}\ ,\ \Phi^{a\alpha\ b\beta\ c\alpha}_{A\alpha\ A\beta\ C\alpha}\ ,\ \Phi^{a\alpha\ b\beta\ c\beta}_{A\alpha\ A\beta\ C\beta}\ ,$$

$$\Phi^{a\alpha\ b\beta\ c\alpha\ d\beta}_{A\alpha\ B\beta\ C\alpha\ C\beta}\ ,\ \Phi^{a\beta\ b\alpha\ c\alpha\ d\beta}_{A\beta\ B\alpha\ C\alpha\ C\beta}\ ,\ \Phi^{a\alpha\ b\alpha\ c\alpha\ d\beta}_{A\alpha\ B\alpha\ C\alpha\ C\beta}\ ,\ \Phi^{a\beta\ b\beta\ c\alpha\ d\beta}_{A\beta\ B\beta\ C\alpha\ C\beta}\ ,$$

$$\Phi^{a\alpha\ b\beta\ c\alpha\ d\beta}_{B\alpha\ C\beta\ A\alpha\ A\beta}\ ,\ \Phi^{a\beta\ b\alpha\ c\alpha\ d\beta}_{B\beta\ C\alpha\ A\alpha\ A\beta}\ ,\ \Phi^{a\alpha\ b\alpha\ c\alpha\ d\beta}_{B\alpha\ C\alpha\ A\alpha\ A\beta}\ ,\ \Phi^{a\beta\ b\beta\ c\alpha\ d\beta}_{B\beta\ C\beta\ A\alpha\ A\beta}\ ,$$

$$\Phi^{a\alpha\ b\beta\ c\alpha\ d\beta}_{C\alpha\ A\beta\ B\alpha\ B\beta}\ ,\ \Phi^{a\beta\ b\alpha\ c\alpha\ d\beta}_{C\beta\ A\alpha\ B\alpha\ B\beta}\ ,\ \Phi^{a\alpha\ b\alpha\ c\alpha\ d\beta}_{C\alpha\ A\alpha\ B\alpha\ B\beta}\ ,\ \Phi^{a\beta\ b\beta\ c\alpha\ d\beta}_{C\beta\ A\beta\ B\alpha\ B\beta}\ ,$$

$$\Phi^{a\alpha\ b\alpha\ c\alpha}_{A\alpha\ B\alpha\ C\alpha}\ ,\ \Phi^{a\alpha\ b\alpha\ c\beta}_{A\alpha\ B\alpha\ C\beta}\ ,\ \Phi^{a\alpha\ b\beta\ c\alpha}_{A\alpha\ B\beta\ C\alpha}\ ,\ \Phi^{a\beta\ b\alpha\ c\alpha}_{A\beta\ B\alpha\ C\alpha}\ ,$$

$$\Phi^{a\beta\ b\beta\ c\beta}_{A\beta\ B\beta\ C\beta}\ ,\ \Phi^{a\beta\ b\beta\ c\alpha}_{A\beta\ B\beta\ C\alpha}\ ,\ \Phi^{a\beta\ b\alpha\ c\beta}_{A\beta\ B\alpha\ C\beta}\ ,\ \Phi^{a\alpha\ b\beta\ c\beta}_{A\alpha\ B\beta\ C\beta}\ \Big] \qquad 3\text{-}8$$

Testrechnungen zeigen, daß die 1. Ordnung und die 2. Ordnung vergleichbar große Beiträge liefern, während die Beiträge der 3. Ordnung um zwei bis drei Größenordnungen (Zehnerpotenzen) kleiner sind. Im allgemeinen muß jedoch die 3. Ordnung noch mitberücksichtigt werden, und erst die Beiträge der 4. Ordnung sowie aller höheren Ordnungen können vernachlässigt werden. Ein derartiges Konvergenzverhalten setzt allerdings voraus, daß alle besetzten Orbitale lokalisiert sind.

Wendet man diese Reihenentwicklung (Gln. (3-1) bis (3-8) auf das dissoziierte Stickstoffmolekül an, so ergeben sich bei einer Beschränkung auf die Valenzorbitale σ, x und y sowie σ^*, x^* und y^* die in (3-1Ø) bis (3-13) aufgeführten Resultate.

$$\Phi_{\emptyset}\left(N_2, {}^1\Sigma_g^+\right) = \left| \text{core}_{N_2}\ \sigma\ \bar{\sigma}\ x\ \bar{x}\ y\ \bar{y} \right| \qquad 3\text{-}9$$

$$E_{\emptyset}\left(N_2, {}^1\Sigma_g^+, R \to \infty\right) = E_{\text{core}}\left(N_2, {}^1\Sigma_g^+, R \to \infty\right) + 6 \cdot \langle x \mid F_{\text{core},N_2} \mid x \rangle + 15 \cdot \langle x \cdot x \mid y \cdot y \rangle \qquad 3\text{-}1\emptyset$$

$$E_1\left(N_2, {}^1\Sigma_g^+, R \to \infty\right) = -3 \cdot \langle x \cdot x \mid y \cdot y \rangle - 6 \cdot \langle x \cdot y \mid x \cdot y \rangle \qquad 3\text{-}11$$

$$E_2\left(N_2, {}^1\Sigma_g^+, R \to \infty\right) = -6 \cdot \langle x \cdot y \mid x \cdot y \rangle \qquad 3\text{-}12$$

$$E_3\left(N_2, {}^1\Sigma_g^+, R \to \infty\right) = \emptyset \qquad 3\text{-}13$$

Mit einer einzigen Referenzdeterminante (Gl. (3-9)) ist die

Reihenentwicklung (3-1) bis (3-8) für das dissoziierte Stickstoffmolekül also bereits nach der Berücksichtigung der 2. Ordnung gegen den exakten Wert konvergiert. Für die exakte Beschreibung werden hier somit maximal Vierfachanregungen benötigt (siehe Gln. (3-5) , (3-6)) . Dieses Ergebnis legt die Schlußfolgerung nahe, daß auch andere Verfahren, die maximal Vierfachanregungen explizit berücksichtigen, in der Lage sind, das dissoziierte Stickstoffmolekül für die oben aufgeführte begrenzte Orbitalbasis bereits mit einer einzigen Referenzdeterminante exakt zu beschreiben.

Einfach- und Dreifach-Anregungen treten im Rahmen der betrachteten Orbitalbasis beim dissoziierten Stickstoff aus Symmetriegründen nicht auf. Daher können wir uns hier zunächst auf Doppelanregungen und Vierfachanregungen beschränken. Wählt man versuchsweise einen $\exp(\hat{S})$ - Ansatz, so führt die explizite Mitberücksichtigung von Vierfachanregungen zu den Gleichungen (3-14) bis (3-16) .

$$\Psi = \exp(\hat{S})\ \Phi_{\emptyset} \qquad 3\text{-}14$$

$$\hat{S} = \hat{S}_2 + \hat{S}_4 \qquad 3\text{-}15$$

$$\exp(\hat{S}) = 1 + \hat{S}_2 + (1/2)\cdot(\hat{S}_2)^2 + \hat{S}_4 + \ldots \qquad 3\text{-}16$$

Es liegt nun nahe, die Koeffizienten der durch $\hat{S}_4$ erfaßten Vierfachanregungen versuchsweise so aufzubauen, daß sie den Koeffizienten jener Vierfachanregungen strukturell ähnlich sind, die mit dem Glied $(1/2)\cdot(\hat{S}_2)^2$ in die Definition der Gesamtwellenfunktion eingehen.

3.1. Vierfachanregungen

Bei dem Übergang von der CPMET - Näherung (mit $S_4 = \emptyset$ in Gl. (3-15)) zu der in (3-14) bis (3-16) vorgeschlagenen Erweiterung wird die Randbedingung mit einbezogen, daß das dissoziierte Stickstoffmolekül im Raum der Ortsorbitale σ , x und y sowie σ^* , x^* und y^* korrekt beschrieben werden soll. Die Details sind im beigefügten Aufsatz angegeben.

Es wird so eine Methode hergeleitet, die in wesentlichen Teilen mit CPMET übereinstimmt, und die ebenso wie die CPMET - Methode teilchenzahlkonsistent, selbstkonsistent und unitär invariant ist. Die korrekte Beschreibung des Stickstoff - Modellsystems wird dadurch erkauft, daß die Gesamtwellenfunktion (Gl. (3-14)) im allgemeinen keine reine Spin-Eigenfunktion mehr ist, sondern z.B. im Falle einer geschlossenschaligen Referenzdeterminante eine ($S = 4$, $M_S = \emptyset$) - Spinkomponente enthalten kann. Im Stickstoff - Modellsystem mit seinen 6 Valenzorbitalen tritt diese Komponente nicht in Erscheinung, da für eine ($S = 4$, $M_S = \emptyset$) - Funktion mindestens 8 Ortsorbitale und 8 Elektronen benötigt werden.

Die Antwort auf die Frage, wie weitgehend die hergeleitete Methode, nennen wir sie erweitertes CPMET (" Extended CPMET "), auch bei weniger symmetrischen Systemen der Forderung nach einer hohen mathematischen Stabilität gerecht wird, bleibt zukünftigen Untersuchungen vorbehalten.

Testrechnungen sind erst dann wirklich sinnvoll, wenn Vergleiche mit Methoden möglich sind, die die Berechnung der Korrelations-

energie für Ansätze mit Multikonfigurations-Referenzfunktionen erlauben. Denn für eine Bewertung der hergeleiteten Methode sollte nicht nur der Fehler bezüglich der vollständigen CI herangezogen werden, sondern auch der Rechenzeitaufwand. Das inzwischen erstellte Rechenprogramm für Multikonfigurations-Referenzfunktionen (siehe später) ist leider noch nicht leistungsfähig genug, da die Anzahl der Ortsorbitale, die dort berücksichtigt werden können, für einen aussagekräftigen Vergleich zur Zeit noch zu klein ist.

Von Interesse ist schließlich noch die Frage, ob das erweiterte CPMET nach einem im Prinzip problemlosen Ausbau für Multikonfigurations-Referenzfunktionen dazu geeignet ist, die weiter oben vorgestellten vereinfachten MCSCF - Funktionen als Ausgangspunkt für Korrelationsenergie-Berechnungen zu verwenden, ob also auf die Verwendung jener ausgedehnten MCSCF - Funktionen, die allen asymptotischen Randbedingungen gerecht werden, verzichtet werden kann. Auch für diese Untersuchung ist neben einem Studium der Genauigkeit ein Rechenzeitvergleich von entscheidender Bedeutung.

3.2. Dreifachanregungen

In dem beigefügten Aufsatz wird gezeigt, wie sich Dreifachanregungen im Rahmen des zuvor abgeleiteten erweiterten CPMET - Ansatzes simulieren lassen. Der dort vorgestellte Weg ist jedoch nicht der einzig mögliche Weg. So erscheint es zum Beispiel durchaus sinnvoll, die Näherung für die Vierfachanregungen und die Simulation der Dreifachanregungen gleichzeitig durchzuführen,

also nicht so streng getrennt, wie es im beigefügten Aufsatz vorgeführt wird.

Die Simulation von Dreifachanregungen kann recht effektiv sein, wie dies am Beispiel der CEPA-U - Näherung anhand von Rechenergebnissen noch deutlich wird. Man sollte jedoch zunächst mehr praktische Erfahrungen mit dem erweiterten CPMET - Ansatz sammeln, bevor man sich der Ergänzung durch simulierte Dreifachanregungen intensiver zuwendet.

3.3. Die Familie der Coupled Cluster - Methoden

Die im beigefügten Aufsatz vorgeschlagene teilchenzahlkonsistente, selbstkonsistente und unitär invariante CEPA-U - Methode könnte ebensogut auch " approximate coupled cluster method " genannt werden. Nur war dieser Name (" ACCD ") bereits vergeben (siehe Chiles & Dykstra [3Ø3]).

Für die selbstkonsistenten Coupled Cluster - Methoden lassen sich die folgenden Kurzbeschreibungen angeben, wobei der Rechenzeitaufwand als Ordnungskriterium gewählt wurde.

CEPA-Ø (oder L-CPMET , linear CPMET)

Zweielektronensysteme : nicht korrekt beschrieben

Dreifachanregungen : durch formale zweimalige Anregungen jeweils eines Elektrons aus nur einem besetzten Spinorbital simuliert (entgegen dem Pauli-Prinzip)

Gesamtspin : der Gesamtspin ist für die näherungsweise erfaßten höheren Anregungen nicht streng definiert

Mathematische Stabilität : instabil für dissoziierende Einfachbindungen

CEPA-U (united CEPA)

Zweielektronensysteme : korrekt beschrieben

Dreifachanregungen : durch formale zweimalige Anregungen jeweils eines Elektrons aus nur einem besetzten Spinorbital simuliert (entgegen dem Pauli-Prinzip)

Gesamtspin : der Gesamtspin ist für die näherungsweise erfaßten höheren Anregungen nicht streng definiert

Mathematische Stabilität : instabil für dissoziierende Mehrfachbindungen

ACCD (approximate CCD ^{3Ø3})

Zweielektronensysteme : korrekt beschrieben

Dreifachanregungen : nicht simuliert

Gesamtspin : der Gesamtspin ist für die näherungsweise erfaßten höheren Anregungen nicht streng definiert, bei den Vierfachanregungen werden formal auch Doppelbesetzungen eines zuvor unbesetzten Spinorbitals zugelassen (entgegen dem Pauli-Prinzip)

Mathematische Stabilität : instabil für dissoziierende Mehrfachbindungen

CPMET (oder CCD)

Zweielektronensysteme : korrekt beschrieben

Dreifachanregungen : nicht simuliert

Gesamtspin : Die Gesamtwellenfunktion (siehe Gl. (3-14)) ist eine Spin-Eigenfunktion

Mathematische Stabilität : instabil für dissoziierende Mehrfachbindungen

E-CPMET (extended CPMET , erweitertes CPMET)

Zweielektronensysteme : korrekt beschrieben

Dreifachanregungen : nicht simuliert

Gesamtspin : Die Gesamtwellenfunktion (siehe Gl. (3-14)) ist keine reine Spin-Eigenfunktion, einer ($S = 0$, $M_S = 0$) - Spin-Eigenfunktion können ($S = 4$, $M_S = 0$) - Komponenten beigemischt sein

Mathematische Stabilität : im Vergleich zu CPMET erhöht, stabil für das Modell des dissoziierten Stickstoff-moleküls (s.o.)

3.4. Schlußbemerkung

Weite Teile des beigefügten Aufsatzes wurden dem Problem gewidmet, wie man unter Einsatz einer Rechenanlage numerische Methoden entwickeln kann, die in der Theoretischen Chemie üblicherweise mit Hilfe von "Papier und Bleistift" hergeleitet werden. Die theoretisch-chemischen Vorüberlegungen sowie die Perspektiven für die Anwendung der entwickelten theoretisch-chemischen Methoden mußten dabei zwangsläufig etwas in den Hintergrund treten. Ergänzende Informationen sind daher an dieser Stelle nachgeliefert worden.

3.5. Literatur

[3Ø1] R. J. Buenker and S. D. Peyerimhoff, Theoret. Chim. Acta (Berl.) 35 (1974) 33 ; 39 (1975) 217 .

[3Ø2] R. K. Nesbet, Adv. Chem. Phys. 14 (1969) 1 .

[3Ø3] R. A. Chiles and C. E. Dykstra, Chem. Phys. Lett. 8Ø (1981) 69 .

4. Anmerkungen zum beigefügten Aufsatz " Teilchenzahlkonsistente Verfahren als Ausgangspunkt für Rechnungen mit Multikonfigurations-Referenzfunktionen "

4.Ø. Überblick

Im beigefügten Aufsatz wird demonstriert, wie die Teilchenzahlkonsistenz, eine der wichtigsten Eigenschaften von zuverlässigen theoretisch-chemischen Näherungsverfahren, für selbstkonsistente und unitär invariante Methoden bewiesen werden kann.

Auf andere Eigenschaften der definierten Näherungswellenfunktionen, nämlich auf die räumliche Symmetrie und den Gesamtspin, wird nun hier in Form einer kurzen Ergänzung eingegangen.

Danach wird die im beigefügten Aufsatz angeführte Behauptung aufgegriffen, daß sich auch andere Verfahren, etwa ACCD oder CPMET , mit Hilfe der im Aufsatz angegebenen Rezepte für Multikonfigurations-Referenzfunktionen erweitern lassen. Die resultierenden Definitionsgleichungen werden vorgestellt.

Schließlich wird auf die Frage eingegangen, ob die für die Multikonfigurations-Referenzfunktions - Methoden definierte Energie mit wachsender Anzahl von Referenzfunktionen gegen die Energie der vollständigen Konfigurationswechselwirkung konvergiert.

4.1. Symmetrie und Spin

Die Wellenfunktion, die sich aus einer vollständigen Konfigurationswechselwirkung ergibt, ist in der Regel auch eine Eigenfunktion zu Operatoren, die mit dem Hamiltonoperator vertauschen (Gl. (4-1)). Ausnahmen liegen z.B. vor, wenn die Wahl der atomaren Basis der Symmetrie des Systems nicht voll gerecht wird, so wie dies bei der Verwendung von Lobe-Funktionen zuweilen der Fall ist.

$$\left[Op , H \right] = Op\ H - H\ Op = \emptyset \qquad 4\text{-}1$$

Für die im beigefügten Aufsatz angeführten Näherungsmethoden ist die Gesamtwellenfunktion Eigenfunktion zu all jenen Operatoren, die so geartet sind, daß bereits die einzelnen Slaterdeterminanten Eigenfunktionen zu diesen Operatoren sind. Dies trifft für viele räumliche Symmetrie-Eigenschaften zu und darüberhinaus auch für die z - Komponente (M_S) des Gesamtspins. Ist die Ausgangsfunktion eine Eigenfunktion zu einem der entsprechenden Operatoren, so besteht im Rahmen der angegebenen Definitionsgleichungen keine Möglichkeit, Komponenten mit einem anderen Eigenwert hinzuzumischen.

Für Symmetrie-Operatoren, die mehrere Slaterdeterminanten koppeln, ebenso wie für den Operator des Gesamtspins läßt sich diese Überlegung zunächst leicht auf die CEPA-Ø (D) - Näherung übertragen, wobei "D" für Doppelanregungen steht. In den Definitionsgleichungen (Gln. (4-2) und (4-3)) wirkt die Ausgangsfunktion wie

ein Projektionsoperator. Es können so jeweils nur jene Komponenten der Testfunktionen Φ_I zum entsprechenden Fehler f_I beitragen, die in bezug auf die Symmetrie und den Spin die gleichen Eigenwerte aufweisen wie die Ausgangsfunktion selbst. Und nur dieser Fehler f_I führt über die Forderung (4-3) zu einer Veränderung der Ausgangsfunktion. Dasselbe gilt für die Zwischenresultate der Iterationen und für das aus der Ausgangsfunktion $\Phi_\emptyset$ und den Doppelanregungen Φ_{AB}^{ab} bestehende Endergebnis.

CEPA-Ø (D):

$$f_I = \langle \Psi_D | H | \Phi_I \rangle - E_\emptyset \cdot \langle \Psi_D | \Phi_I \rangle \qquad 4\text{-}2$$

$$\emptyset = f_I \qquad 4\text{-}3$$

Auf die Näherung CEPA-U (D) läßt sich diese einfache Überlegung schon nicht übertragen, wie dies anhand der Gleichungen (4-4) und (4-5) deutlich wird.

CEPA-U (D):

$$f_{FG}^{fg} = \langle \Psi_D | H | \Phi_{FG}^{fg} \rangle - E_\emptyset \cdot \langle \Psi_D | \Phi_{FG}^{fg} \rangle - (1/4) \cdot \Sigma \langle \Phi_\emptyset | H | \Phi_{AB}^{ab} \rangle \cdot c_{AB}^{fg} \cdot c_{FG}^{ab} \qquad 4\text{-}4$$

$$\emptyset = f_{FG}^{fg} \qquad 4\text{-}5$$

Für Symmetrie-Operatoren, die mehrere Slaterdeterminanten koppeln, ebenso wie für den Operator des Gesamtspins ist daher die Frage nach den Eigenschaften der aus den Näherungsgleichungen

resultierenden Wellenfunktionen noch nicht umfassend geklärt. Dies gilt insbesondere auch für die Resultate aus jenen Verfahren, die für Multikonfigurations-Referenzfunktionen anwendbar sind.

An dieser Stelle soll nur noch gezeigt werden, daß eine geschlossenschalige Referenzdeterminante im Rahmen der CEPA-U(D) - Näherung zu einer aus der Referenzdeterminante und den Doppelanregungen bestehenden Ergebnis-Wellenfunktion führt, die ebenso wie die Referenzdeterminante eine Singulett-Wellenfunktion ist (Gln. (4-6) bis (4-17)). Dieser Beweis läßt sich jedoch nicht ohne weiteres für die oben angeführte allgemeinere Fragestellung erweitern.

Der Beweis verwendet Ortsorbitale.

Doppelanregungen, die sich auf eine geschlossenschalige Referenzdeterminante beziehen, sind im Falle eines Gesamtspins $S = \emptyset$ mit CI-Koeffizienten verknüpft, für die die in den Gleichungen (4-6) bis (4-9) angegebenen linearen Zusammenhänge gelten.

$$c^{f\alpha\ g\beta}_{F\alpha\ G\beta} = c^{g\alpha\ f\beta}_{G\alpha\ F\beta} \qquad 4\text{-}6$$

$$c^{g\alpha\ f\beta}_{F\alpha\ G\beta} = c^{f\alpha\ g\beta}_{G\alpha\ F\beta} \qquad 4\text{-}7$$

$$c^{f\alpha\ g\alpha}_{F\alpha\ G\alpha} = c^{f\beta\ g\beta}_{F\beta\ G\beta} \qquad 4\text{-}8$$

$$c^{f\alpha\ g\alpha}_{F\alpha\ G\alpha} = c^{f\alpha\ g\beta}_{F\alpha\ G\beta} - c^{g\alpha\ f\beta}_{F\alpha\ G\beta} \qquad 4\text{-}9$$

Die Fehler f_I transformieren sich in der gleichen Weise wie die Glieder $E_\varnothing \cdot \langle \Psi_D | \Phi_I \rangle$ (siehe Gln. (4-2) und (4-4)), also ebenso wie die CI-Koeffizienten c_I. Sollen die Gleichungen widerspruchsfrei sein, so müssen die linearen Zusammenhänge (4-6) bis (4-9) daher auch für die entsprechenden Funktionen f_I gelten.

Schreibt man die Gleichung (4-4) für Ortsorbitale um, so ergeben sich die Gleichungen (4-1Ø) und (4-11).

$$f^{f\alpha\ g\alpha}_{F\alpha\ G\alpha} = \langle \Psi_D | H | \Phi^{f\alpha\ g\alpha}_{F\alpha\ G\alpha} \rangle - E_\varnothing \cdot \langle \Psi_D | \Phi^{f\alpha\ g\alpha}_{F\alpha\ G\alpha} \rangle - (1/4) \cdot \Sigma \langle \Phi_\varnothing | H | \Phi^{a\alpha\ b\alpha}_{A\alpha\ B\alpha} \rangle \cdot c^{f\alpha\ g\alpha}_{A\alpha\ B\alpha} \cdot c^{a\alpha\ b\alpha}_{F\alpha\ G\alpha} \qquad 4\text{-}1\text{Ø}$$

$$f^{f\alpha\ g\beta}_{F\alpha\ G\beta} = \langle \Psi_D | H | \Phi^{f\alpha\ g\beta}_{F\alpha\ G\beta} \rangle - E_\varnothing \cdot \langle \Psi_D | \Phi^{f\alpha\ g\beta}_{F\alpha\ G\beta} \rangle - 1 \cdot \Sigma \langle \Phi_\varnothing | H | \Phi^{a\alpha\ b\beta}_{A\alpha\ B\beta} \rangle \cdot c^{f\alpha\ g\beta}_{A\alpha\ B\beta} \cdot c^{a\alpha\ b\beta}_{F\alpha\ G\beta} \qquad 4\text{-}11$$

Mit den Umformulierungen (4-12) und (4-13), bei denen die Bezeichnungen (4-6) bis (4-9) benutzt wurden, folgen schließlich die Gleichungen (4-14) bis (4-17).

Die Forderung, daß eine geschlossenschalige Referenzdeterminante stets zu einer Singulett-Ergebnisfunktion führt, ist also mit der Definition der JEPA-U(D)-Näherung (Gln. (4-4) und (4-5)) vereinbar.

$$(1/4)\cdot\sum \langle\Phi_\varnothing|H|\Phi^{a\alpha\ b\alpha}_{A\alpha\ B\alpha}\rangle\cdot c^{f\alpha\ g\alpha}_{A\alpha\ B\alpha}\cdot c^{a\alpha\ b\alpha}_{F\alpha\ G\alpha} =$$

$$\sum_{A<B}\sum_{a<b}\sum\sum \left(\langle\Phi_\varnothing|H|\Phi^{a\alpha\ b\beta}_{A\alpha\ B\beta}\rangle - \langle\Phi_\varnothing|H|\Phi^{b\alpha\ a\beta}_{A\alpha\ B\beta}\rangle\right)\cdot$$
$$\left(c^{f\alpha\ g\beta}_{A\alpha\ B\beta} - c^{g\alpha\ f\beta}_{A\alpha\ B\beta}\right)\cdot\left(c^{a\alpha\ b\beta}_{F\alpha\ G\beta} - c^{b\alpha\ a\beta}_{F\alpha\ G\beta}\right) \qquad 4\text{-}12$$

$$\sum \langle\Phi_\varnothing|H|\Phi^{a\alpha\ b\beta}_{A\alpha\ B\beta}\rangle\cdot c^{f\alpha\ g\beta}_{A\alpha\ B\beta}\cdot c^{a\alpha\ b\beta}_{F\alpha\ G\beta} =$$

$$\sum_{A<B}\sum_{a<b}\sum\sum \Big(\langle\Phi_\varnothing|H|\Phi^{a\alpha\ b\beta}_{A\alpha\ B\beta}\rangle\cdot c^{f\alpha\ g\beta}_{A\alpha\ B\beta}\cdot c^{a\alpha\ b\beta}_{F\alpha\ G\beta}$$
$$+\langle\Phi_\varnothing|H|\Phi^{b\alpha\ a\beta}_{A\alpha\ B\beta}\rangle\cdot c^{f\alpha\ g\beta}_{A\alpha\ B\beta}\cdot c^{b\alpha\ a\beta}_{F\alpha\ G\beta}$$
$$+\langle\Phi_\varnothing|H|\Phi^{b\alpha\ a\beta}_{A\alpha\ B\beta}\rangle\cdot c^{g\alpha\ f\beta}_{A\alpha\ B\beta}\cdot c^{a\alpha\ b\beta}_{F\alpha\ G\beta}$$
$$+\langle\Phi_\varnothing|H|\Phi^{a\alpha\ b\beta}_{A\alpha\ B\beta}\rangle\cdot c^{g\alpha\ f\beta}_{A\alpha\ B\beta}\cdot c^{b\alpha\ a\beta}_{F\alpha\ G\beta}\Big)$$

$$+\sum_{A<B}\sum_{a}\sum \Big(\langle\Phi_\varnothing|H|\Phi^{a\alpha\ a\beta}_{A\alpha\ B\beta}\rangle\cdot c^{f\alpha\ g\beta}_{A\alpha\ B\beta}\cdot c^{a\alpha\ a\beta}_{F\alpha\ G\beta}$$
$$+\langle\Phi_\varnothing|H|\Phi^{a\alpha\ a\beta}_{A\alpha\ B\beta}\rangle\cdot c^{g\alpha\ f\beta}_{A\alpha\ B\beta}\cdot c^{a\alpha\ a\beta}_{F\alpha\ G\beta}\Big)$$

$$+\sum_{A}\sum_{a<b}\sum \Big(\langle\Phi_\varnothing|H|\Phi^{a\alpha\ b\beta}_{A\alpha\ A\beta}\rangle\cdot c^{f\alpha\ g\beta}_{A\alpha\ A\beta}\cdot c^{a\alpha\ b\beta}_{F\alpha\ G\beta}$$
$$+\langle\Phi_\varnothing|H|\Phi^{a\alpha\ b\beta}_{A\alpha\ A\beta}\rangle\cdot c^{f\alpha\ g\beta}_{A\alpha\ A\beta}\cdot c^{b\alpha\ a\beta}_{F\alpha\ G\beta}\Big)$$

$$+\sum_{A}\sum_{a}\Big(\langle\Phi_\varnothing|H|\Phi^{a\alpha\ a\beta}_{A\alpha\ A\beta}\rangle\cdot c^{f\alpha\ g\beta}_{A\alpha\ A\beta}\cdot c^{a\alpha\ a\beta}_{F\alpha\ G\beta}\Big) \qquad 4\text{-}13$$

$$f^{f\alpha\ g\beta}_{F\alpha\ G\beta} = f^{g\alpha\ f\beta}_{G\alpha\ F\beta} \qquad 4\text{-}14$$

$$f^{g\alpha\ f\beta}_{F\alpha\ G\beta} = f^{f\alpha\ g\beta}_{G\alpha\ F\beta} \qquad 4\text{-}15$$

$$f^{f\alpha\ g\alpha}_{F\alpha\ G\alpha} = f^{f\beta\ g\beta}_{F\beta\ G\beta} \qquad 4\text{-}16$$

$$f^{f\alpha\ g\alpha}_{F\alpha\ G\alpha} = f^{f\alpha\ g\beta}_{F\alpha\ G\beta} - f^{g\alpha\ f\beta}_{F\alpha\ G\beta} \qquad 4\text{-}17$$

4.2. Die Näherungen MC-ACC(SD) und MC-CPMET(SD)

Wendet man die im beigefügten Aufsatz angegebenen Rezepte auf die Näherungen ACCD und CPMET(D) an, so erhält man Gleichungen, die Rechnungen für Systeme mit Multikonfigurations-Referenzfunktionen erlauben. Hier sollen jedoch sofort jene Gleichungen angegeben werden, die auch Einfachanregungen berücksichtigen, also die Gleichungen für zwei Methoden, die mit MC-ACC(SD) und MC-CPMET(SD) bezeichnet werden können. Die aufgeführten Beziehungen (Gln. (4-18) bis (4-22)) sind für Spinorbitale definiert.

Die entsprechenden Ausgangsgleichungen, die sich auf Eindeterminanten-Referenzfunktionen beziehen, also die Gleichungen für ACC(SD) und für CPMET(SD), lassen sich dadurch zurückgewinnen, daß der Koeffizient einer Referenzdeterminante gleich eins gesetzt wird ($c_{\alpha,\chi} = 1$), während die Koeffizienten aller anderen Referenzdeterminanten gleich null gesetzt werden.

Die Näherung ACCD, der wir hier bei einer Mitberücksichtigung von Einfachanregungen den Namen ACC(SD) geben, hat gegenüber der CEPA-U(SD)-Näherung den Vorteil, daß für Zweielektronensysteme in den Funktionen f_{σ}^{σ} stets die Gesamtenergie berücksichtigt wird, d.h. in f_{σ}^{σ} wird jeweils das Glied $E \cdot c_{\sigma}^{\sigma}$ subtraniert. Im Gegensatz zum CEPA-U(SD) werden für Zweielektronensysteme auf diese Weise auch dann die Ergebnisse der vollständigen Konfigurationswechselwirkung reproduziert, wenn nicht alle Einfachanregungen verschwinden. Dies gilt natürlich nicht nur für ACC(SD), sondern auch für CPMET(SD).

Für MC-ACC(SD) und für MC-CPMET(SD) gilt:

$$f_{\emptyset,\kappa} = \langle\Phi_{\emptyset,\kappa}|H|\Phi_{\emptyset,\kappa}\rangle\cdot c_{\emptyset,\kappa} + \Sigma\ \langle\Phi_{\emptyset,\kappa}|H|\Phi^{a}_{A,\kappa}\rangle\cdot c^{a}_{A,\kappa} + (1/4)\cdot\Sigma\ \langle\Phi_{\emptyset,\kappa}|H|\Phi^{ab}_{AB,\kappa}\rangle\cdot c^{ab}_{AB,\kappa} - E\cdot c_{\emptyset,\kappa} \qquad 4\text{-}18$$

Für MC-ACC(SD) gilt:

$$\begin{aligned} f^{g}_{G,\kappa} = {} & \langle\Phi^{g}_{G,\kappa}|H|\Phi_{\emptyset,\kappa}\rangle\cdot c_{\emptyset,\kappa} + \Sigma\ \langle\Phi^{g}_{G,\kappa}|H|\Phi^{a}_{A,\kappa}\rangle\cdot c^{a}_{A,\kappa} \\ & + (1/4)\cdot\Sigma\ \langle\Phi^{g}_{G,\kappa}|H|\Phi^{ab}_{AB,\kappa}\rangle\cdot c^{ab}_{AB,\kappa} \\ & - (1/4)\cdot\Sigma\ \langle\Phi_{\emptyset,\kappa}|H|\Phi^{ab}_{AB,\kappa}\rangle\cdot c_{\emptyset,\kappa}\cdot\left(c^{ab}_{AG}\cdot c^{g}_{B} + c^{ab}_{GB}\cdot c^{g}_{A}\right) \\ & - \sum_{\mu}\ \langle\Phi_{\emptyset,\mu}|H|\Phi_{\emptyset,\mu}\rangle\cdot c_{\emptyset,\mu}\cdot c_{\emptyset,\mu}\cdot c^{g}_{G,\kappa} \\ & - \sum_{\mu}\ \Sigma\ \langle\Phi_{\emptyset,\mu}|H|\Phi^{a}_{A,\mu}\rangle\cdot c^{a}_{A,\mu}\cdot c_{\emptyset,\mu}\cdot c^{g}_{G,\kappa} \end{aligned} \qquad 4\text{-}19$$

Für MC-CPMET(SD) gilt:

$$\begin{aligned} f^{g}_{G,\kappa} = {} & \langle\Phi^{g}_{G,\kappa}|H|\Phi_{\emptyset,\kappa}\rangle\cdot c_{\emptyset,\kappa} + \Sigma\ \langle\Phi^{g}_{G,\kappa}|H|\Phi^{a}_{A,\kappa}\rangle\cdot c^{a}_{A,\kappa} \\ & + (1/4)\cdot\Sigma\ \langle\Phi^{g}_{G,\kappa}|H|\Phi^{ab}_{AB,\kappa}\rangle\cdot c^{ab}_{AB,\kappa} \\ & + (1/4)\cdot\Sigma\ \langle\Phi_{\emptyset,\kappa}|H|\Phi^{ab}_{AB,\kappa}\rangle\cdot c_{\emptyset,\kappa}\cdot\Big[\, c^{ga}_{AB}\cdot c^{b}_{G} + c^{bg}_{AB}\cdot c^{a}_{G} \\ & \qquad + c^{ab}_{GA}\cdot c^{g}_{B} + c^{ga}_{GA}\cdot c^{b}_{B} + c^{bg}_{GA}\cdot c^{a}_{B} \\ & \qquad + c^{ab}_{BG}\cdot c^{g}_{A} + c^{ga}_{BG}\cdot c^{b}_{A} + c^{bg}_{BG}\cdot c^{a}_{A} \\ & \qquad - 2\cdot\left(c^{a}_{A}\cdot c^{b}_{B}\cdot c^{g}_{G} + c^{g}_{A}\cdot c^{a}_{B}\cdot c^{b}_{G} + c^{b}_{A}\cdot c^{g}_{B}\cdot c^{a}_{G}\right) \\ & \qquad + 2\cdot\left(c^{g}_{A}\cdot c^{b}_{B}\cdot c^{a}_{G} + c^{b}_{A}\cdot c^{a}_{B}\cdot c^{g}_{G} + c^{a}_{A}\cdot c^{g}_{B}\cdot c^{b}_{G}\right)\Big] \\ & - \sum_{\mu}\ \langle\Phi_{\emptyset,\mu}|H|\Phi_{\emptyset,\mu}\rangle\cdot c_{\emptyset,\mu}\cdot c_{\emptyset,\mu}\cdot c^{g}_{G,\kappa} \\ & - \sum_{\mu}\ \Sigma\ \langle\Phi_{\emptyset,\mu}|H|\Phi^{a}_{A,\mu}\rangle\cdot c^{a}_{A,\mu}\cdot c_{\emptyset,\mu}\cdot c^{g}_{G,\kappa} \end{aligned} \qquad 4\text{-}2\emptyset$$

Für MC-ACC(SD) gilt:

$$
\begin{aligned}
f^{fg}_{FG,\varkappa} = {} & \langle \Phi^{fg}_{FG,\varkappa} | H | \Phi_{\varnothing,\varkappa} \rangle \cdot c_{\varnothing,\varkappa} + \sum \langle \Phi^{fg}_{FG,\varkappa} | H | \Phi^{a}_{A,\varkappa} \rangle \cdot c^{a}_{A,\varkappa} \\
& + (1/4) \cdot \sum \langle \Phi^{fg}_{FG,\varkappa} | H | \Phi^{ab}_{AB,\varkappa} \rangle \cdot c^{ab}_{AB,\varkappa} \\
& + (1/36) \cdot \sum \langle \Phi^{fg}_{FG,\varkappa} | H | \Phi^{abc}_{ABC,\varkappa} \rangle \cdot \\
& \qquad c_{\varnothing,\varkappa} \cdot \Big[\; c^{ab}_{AB} \cdot c^{c}_{C} + c^{ca}_{AB} \cdot c^{b}_{C} + c^{bc}_{AB} \cdot c^{a}_{C} \\
& \qquad\quad + c^{ab}_{CA} \cdot c^{c}_{B} + c^{ca}_{CA} \cdot c^{b}_{B} + c^{bc}_{CA} \cdot c^{a}_{B} \\
& \qquad\quad + c^{ab}_{BC} \cdot c^{c}_{A} + c^{ca}_{BC} \cdot c^{b}_{A} + c^{bc}_{BC} \cdot c^{a}_{A} \\
& \qquad\quad - 2 \cdot (\, c^{a}_{A} \cdot c^{b}_{B} \cdot c^{c}_{C} + c^{c}_{A} \cdot c^{a}_{B} \cdot c^{b}_{C} + c^{b}_{A} \cdot c^{c}_{B} \cdot c^{a}_{C} \,) \\
& \qquad\quad + 2 \cdot (\, c^{c}_{A} \cdot c^{b}_{B} \cdot c^{a}_{C} + c^{b}_{A} \cdot c^{a}_{B} \cdot c^{c}_{C} + c^{a}_{A} \cdot c^{c}_{B} \cdot c^{b}_{C} \,) \; \Big] \\
& - (1/4) \cdot \sum \langle \Phi_{\varnothing,\varkappa} | H | \Phi^{ab}_{AB,\varkappa} \rangle \cdot \\
& \qquad c_{\varnothing,\varkappa} \cdot \Big[\; c^{ab}_{FB} \cdot c^{fg}_{AG} + c^{ab}_{AF} \cdot c^{fg}_{BG} \\
& \qquad\quad + c^{ab}_{GB} \cdot c^{fg}_{FA} + c^{ab}_{AG} \cdot c^{fg}_{FB} - c^{ab}_{FG} \cdot c^{fg}_{AB} \; \Big] \\
& - \sum_{\mu} \langle \Phi_{\varnothing,\mu} | H | \Phi_{\varnothing,\mu} \rangle \cdot c_{\varnothing,\mu} \cdot c_{\varnothing,\mu} \cdot c^{fg}_{FG,\varkappa} \\
& - \sum_{\mu} \sum \langle \Phi_{\varnothing,\mu} | H | \Phi^{a}_{A,\mu} \rangle \cdot c^{a}_{A,\mu} \cdot c_{\varnothing,\mu} \cdot c^{fg}_{FG,\varkappa}
\end{aligned}
\qquad 4\text{-}21
$$

Für MC-CPMET(SD) gilt:

$$
\begin{aligned}
f^{fg}_{FG,\varkappa} = {} & \langle \Phi^{fg}_{FG,\varkappa} | H | \Phi_{\varnothing,\varkappa} \rangle \cdot c_{\varnothing,\varkappa} + \Sigma \langle \Phi^{fg}_{FG,\varkappa} | H | \Phi^{a}_{A,\varkappa} \rangle \cdot c^{a}_{A,\varkappa} \\
& + (1/4) \cdot \Sigma \langle \Phi^{fg}_{FG,\varkappa} | H | \Phi^{ab}_{AB,\varkappa} \rangle \cdot c^{ab}_{AB,\varkappa} \\
& + (1/36) \cdot \Sigma \langle \Phi^{fg}_{FG,\varkappa} | H | \Phi^{abc}_{ABC,\varkappa} \rangle \cdot \\
& \quad c_{\varnothing,\varkappa} \cdot \Big[\; c^{ab}_{AB} \cdot c^{c}_{C} + c^{ca}_{AB} \cdot c^{b}_{C} + c^{bc}_{AB} \cdot c^{a}_{C} \\
& \qquad + c^{ab}_{CA} \cdot c^{c}_{B} + c^{ca}_{CA} \cdot c^{b}_{B} + c^{bc}_{CA} \cdot c^{a}_{B} \\
& \qquad + c^{ab}_{BC} \cdot c^{c}_{A} + c^{ca}_{BC} \cdot c^{b}_{A} + c^{bc}_{BC} \cdot c^{a}_{A} \\
& \qquad - 2 \cdot (\, c^{a}_{A} \cdot c^{b}_{B} \cdot c^{c}_{C} + c^{c}_{A} \cdot c^{a}_{B} \cdot c^{b}_{C} + c^{b}_{A} \cdot c^{c}_{B} \cdot c^{a}_{C} \,) \\
& \qquad + 2 \cdot (\, c^{c}_{A} \cdot c^{b}_{B} \cdot c^{a}_{C} + c^{b}_{A} \cdot c^{a}_{B} \cdot c^{c}_{C} + c^{a}_{A} \cdot c^{c}_{B} \cdot c^{b}_{C} \,) \Big] \\
& - (1/4) \cdot \Sigma \langle \Phi_{\varnothing,\varkappa} | H | \Phi^{ab}_{AB,\varkappa} \rangle \cdot c_{\varnothing,\varkappa} \cdot \Big[\; c^{fa}_{AB} \cdot c^{bg}_{FG} + c^{bf}_{AB} \cdot c^{ag}_{FG} \\
& \qquad + c^{fg}_{AB} \cdot c^{ab}_{FG} + c^{bg}_{AB} \cdot c^{fa}_{FG} + c^{ag}_{AB} \cdot c^{bf}_{FG} \\
& \qquad + c^{ab}_{FA} \cdot c^{fg}_{BG} + c^{fa}_{FA} \cdot c^{bg}_{BG} + c^{bf}_{FA} \cdot c^{ag}_{BG} \\
& \qquad + c^{fg}_{FA} \cdot c^{ab}_{BG} + c^{bg}_{FA} \cdot c^{fa}_{BG} + c^{ag}_{FA} \cdot c^{bf}_{BG} \\
& \qquad + c^{ab}_{BF} \cdot c^{fg}_{AG} + c^{fa}_{BF} \cdot c^{bg}_{AG} + c^{bf}_{BF} \cdot c^{ag}_{AG} \\
& \qquad + c^{fg}_{BF} \cdot c^{ab}_{AG} + c^{bg}_{BF} \cdot c^{fa}_{AG} + c^{ag}_{BF} \cdot c^{bf}_{AG} \\
& \quad - 2 \cdot (\, c^{a}_{A} \cdot c^{b}_{B} \cdot c^{c}_{C} \cdot c^{d}_{D} + c^{a}_{A} \cdot c^{d}_{B} \cdot c^{b}_{C} \cdot c^{c}_{D} + c^{a}_{A} \cdot c^{c}_{B} \cdot c^{d}_{C} \cdot c^{b}_{D} \,) \\
& \quad + 2 \cdot (\, c^{a}_{A} \cdot c^{d}_{B} \cdot c^{c}_{C} \cdot c^{b}_{D} + c^{a}_{A} \cdot c^{c}_{B} \cdot c^{b}_{C} \cdot c^{d}_{D} + c^{a}_{A} \cdot c^{b}_{B} \cdot c^{d}_{C} \cdot c^{c}_{D} \,) \\
& \quad - 2 \cdot (\, c^{b}_{A} \cdot c^{a}_{B} \cdot c^{d}_{C} \cdot c^{c}_{D} + c^{b}_{A} \cdot c^{c}_{B} \cdot c^{a}_{C} \cdot c^{d}_{D} + c^{b}_{A} \cdot c^{d}_{B} \cdot c^{c}_{C} \cdot c^{a}_{D} \,) \\
& \quad + 2 \cdot (\, c^{b}_{A} \cdot c^{c}_{B} \cdot c^{d}_{C} \cdot c^{a}_{D} + c^{b}_{A} \cdot c^{d}_{B} \cdot c^{a}_{C} \cdot c^{c}_{D} + c^{b}_{A} \cdot c^{a}_{B} \cdot c^{c}_{C} \cdot c^{d}_{D} \,)
\end{aligned}
$$

≠ ≠ ≠ wird auf der folgenden Seite fortgesetzt ≠ ≠ ≠

$\neq \neq \neq$ fortgesetzt $\neq \neq \neq$

$$- 2\cdot(c_A^c \cdot c_B^d \cdot c_C^a \cdot c_D^b + c_A^c \cdot c_B^b \cdot c_C^d \cdot c_D^a + c_A^c \cdot c_B^a \cdot c_C^b \cdot c_D^d)$$
$$+ 2\cdot(c_A^c \cdot c_B^b \cdot c_C^a \cdot c_D^d + c_A^c \cdot c_B^a \cdot c_C^d \cdot c_D^b + c_A^c \cdot c_B^d \cdot c_C^b \cdot c_D^a)$$
$$- 2\cdot(c_A^d \cdot c_B^c \cdot c_C^b \cdot c_D^a + c_A^d \cdot c_B^a \cdot c_C^c \cdot c_D^b + c_A^d \cdot c_B^b \cdot c_C^a \cdot c_D^c)$$
$$+ 2\cdot(c_A^d \cdot c_B^a \cdot c_C^b \cdot c_D^c + c_A^d \cdot c_B^b \cdot c_C^c \cdot c_D^a + c_A^d \cdot c_B^c \cdot c_C^a \cdot c_D^b) \Big]$$

$$- \sum_{\mu} \langle \Phi_{\varnothing,\mu} | H | \Phi_{\varnothing,\mu} \rangle \cdot c_{\varnothing,\mu} \cdot c_{\varnothing,\mu} \cdot c_{FG,\varkappa}^{fg}$$

$$- \sum_{\mu} \sum \langle \Phi_{\varnothing,\mu} | H | \Phi_{A,\mu}^{a} \rangle \cdot c_{A,\mu}^{a} \cdot c_{\varnothing,\mu} \cdot c_{FG,\varkappa}^{fg} \qquad 4\text{-}21$$

Natürlich sind auch beim MC-ACC(SD) und beim MC-CPMET(SD) wieder die im beigefügten Aufsatz erwähnten Fallunterscheidungen durchzuführen, so etwa für die Koeffizienten der Vierfachanregungen und der Dreifachanregungen.

4.3. Konvergenz gegen die vollständige CI

Die Fallunterscheidung (4-23) (Gl. (123) im beigefügten Aufsatz) garantiert zusammen mit der Gleichung (4-24), daß jede der hier und im beigefügten Aufsatz vorgestellten Multikonfigurations-Referenzfunktions-Methoden bei einer Berücksichtigung von Doppel- und Einfachanregungen jeweils mit wachsender Anzahl an Referenzfunktionen gegen die vollständige CI konvergiert. Dies gilt z.B. auch für die MC-CEPA-Ø(SD)-Näherung. In der Beziehung (4-23) deutet das Symbol Σ' wieder an, daß sich die

Summation auf jene $\varkappa$ beschränkt, für die die Funktion $f_I(\varkappa)$ tatsächlich definiert ist. Von der Fallunterscheidung (4-23) ist an dieser Stelle jedoch die obere Hälfte entscheidend, mit der eine von Näherungen freie Säkulargleichung jeweils dann verwendet wird, wenn die entsprechende Testfunktion Φ_I der Menge der Referenzdeterminanten angehört.

IF

$$\Phi_I = \Phi_{\varnothing,\nu}$$

THEN

$$f_I = f_I(\nu)$$

ELSE

$$f_I = \sum_{\varkappa}{}' c_{\varnothing,\varkappa} \cdot c_{\varnothing,\varkappa} \cdot f_I(\varkappa) \; / \; \left[\sum_{\varkappa}{}' c_{\varnothing,\varkappa} \cdot c_{\varnothing,\varkappa} \right]$$

FI. 4-23

$$\varnothing = f_I \qquad 4\text{-}24$$

Im Falle einer sehr großen Anzahl von Referenzfunktionen hat die MC-CPMET (SD) - Näherung in Hinblick auf eine rasche Konvergenz gegen die vollständige CI den Vorteil, daß nirgends Glieder berücksichtigt werden, die sich entweder als unphysikalische Glieder interpretieren lassen, so wie dies in den Gleichungen (4-25) und (4-27) angedeutet wird, oder die so geartet sind, daß sie sich für eine Eindeterminanten-Referenzfunktion dazu eignen, Dreifachanregungen zu simulieren, so wie dies in der Gleichung (4-26) angedeutet wird.

Diese Glieder (Gln. (4-25) bis (4-27)) können das Konvergenzverhalten allerdings nur beeinträchtigen, d.h. die Konvergenz

gegen die vollständige Konfigurationswechselwirkung wird durch diese Glieder nicht verhindert.

In CEPA-Ø (SD):

$$\langle \Phi_{\emptyset} | H | \Phi_{AB}^{ab} \rangle \cdot c_{AB}^{ab} \cdot c_{AB}^{fg} = \langle \Phi_{AB}^{fg} | H | \Phi_{ABAB}^{abfg} \rangle \cdot c_{AB}^{ab} \cdot c_{AB}^{fg} \qquad 4\text{-}25$$

In CEPA-U (SD) und in CEPA-Ø (SD):

$$\langle \Phi_{\emptyset} | H | \Phi_{AB}^{ab} \rangle \cdot c_{AB}^{ab} \cdot c_{AG}^{fg} = \langle \Phi_{AG}^{fg} | H | \Phi_{ABAG}^{abfg} \rangle \cdot c_{AB}^{ab} \cdot c_{AG}^{fg}$$

$$\approx \langle \Phi_{AG}^{fg} | H | \Phi_{ABG}^{pbg} \rangle \cdot c_{ABG}^{pbg} \qquad 4\text{-}26$$

In ACC (SD) und in CEPA-U (SD) und in CEPA-Ø (SD):

$$\langle \Phi_{\emptyset} | H | \Phi_{AB}^{ab} \rangle \cdot c_{AB}^{ab} \cdot c_{FG}^{ag} = \langle \Phi_{FG}^{ag} | H | \Phi_{ABFG}^{abag} \rangle \cdot c_{AB}^{ab} \cdot c_{FG}^{ag} \qquad 4\text{-}27$$

Die Ausdrücke (4-25) bis (4-27) beziehen sich ebenso wie die meisten anderen Gleichungen dieses Abschnitts auf Spinorbitale.

4.4. Schlußbemerkung

Methoden, die entsprechend den im beigefügten Aufsatz angegebenen Rezepten für eine Anwendung auf Multikonfigurations-Referenzfunktionen erweitert worden sind, weisen sich durch recht umfangreiche Algorithmen aus. Hinzu kommen ferner die erwähnten Fallunterscheidungen. Sollen diese Methoden unter Einsatz eines Minimums an Rechenzeit zur Anwendung kommen, so sind folglich recht aufwendige Optimierungen erforderlich. Diese Optimierungsaufgaben lassen sich mit Hilfe der " Automatischen Wissensverarbeitung " sicher leichter lösen als mit " Papier und Bleistift " .

Schließlich sei nachgetragen, daß die im beigefügten Aufsatz angegebenen Rezepte nicht die einzige Möglichkeit darstellen, Methoden herzuleiten, die sich für Multikonfigurations-Referenzfunktionen eignen. So definieren zum Beispiel auch die Beziehungen (4-28) bis (4-32) eine Methode, die für Multikonfigurations-Referenzfunktionen anwendbar ist, und die für den Grenzfall einer einzigen Referenzdeterminante in CEPA-Ø (D) übergeht.

IF

$$\Phi_I = \Phi_{\emptyset,\varkappa}$$

THEN

$$f_I = \langle \Psi_D | H | \Phi_I \rangle - E \cdot c_I$$

ELSE

$$f_I = \langle \Psi_D | H | \Phi_I \rangle - E_\emptyset \cdot c_I$$

FI.

4-28

$$\emptyset = f_I \qquad 4\text{-}29$$

$$1 = \sum_{\varkappa} c_{\emptyset,\varkappa} \cdot c_{\emptyset,\varkappa} \qquad 4\text{-}3\emptyset$$

$$E_\emptyset = \sum_{\varkappa} \sum_{\mu} c_{\emptyset,\varkappa} \cdot \langle \Phi_{\emptyset,\varkappa} | H | \Phi_{\emptyset,\mu} \rangle \cdot c_{\emptyset,\mu} \qquad 4\text{-}31$$

$$E = \sum_{\varkappa} \langle \Psi_D | H | \Phi_{\emptyset,\varkappa} \rangle \cdot c_{\emptyset,\varkappa} \qquad 4\text{-}32$$

Ein wesentlicher Nachteil der in (4-28) bis (4-32) angegebenen Methode ist darin zu finden, daß eine Verallgemeinerung auf CEPA-U , ACCD oder CPMET nicht ohne weiteres möglich ist.

Die Funktion Ψ_D muß hier, um die mehrfache Erfassung einer Slaterdeterminante zu vermeiden, wie folgt definiert werden.

$$\Psi_D = \sum_{\varkappa} \Phi_{\varnothing,\varkappa} \cdot c_{\varnothing,\varkappa} + (1/4) \cdot \sum_{\varkappa} \sum_{a,b,A,B} \frac{\Phi^{ab}_{AB,\varkappa} \cdot c^{ab}_{AB,\varkappa} \cdot \left(1 - \sum_{\nu} \langle \Phi_{\varnothing,\nu} | \Phi^{ab}_{AB,\varkappa} \rangle\right)}{(1/4) \cdot \sum_{\mu} \sum_{c,d,C,D} \langle \Phi^{cd}_{CD,\mu} | \Phi^{ab}_{AB,\varkappa} \rangle}$$

4-33

5. Zum Thema " Automatische Wissensverarbeitung "

5.1. Sind Postboten die gescheiteren Naturwissenschaftler ?

Hat ein Naturwissenschaftler die Aufgabe, vierstellige Zahlen mit Hilfe einer Rechenanlage zu sortieren, so ist er geneigt, eine doppelte Schleife zu programmieren, etwa dem Schema (5-1) entsprechend.

```
Beginn äußere Schleife mit I von 1 bis N ( oder bis (N-1) )
Initialisierung der Vergleiche
Beginn innere Schleife mit J von I ( oder von (I+1) ) bis N
Vergleiche
Ende innere Schleife
Vertauschung
Ende äußere Schleife
```

5-1

Der Rechenaufwand ist also proportional zu $N \cdot N / 2$.

Hat ein Postbote einige hundert Briefe nach vierstelligen Postleitzahlen zu sortieren, so reserviert er zunächst zehn (oder acht) Plätze und ordnet die Briefe dann entsprechend der führenden Ziffer diesen Plätzen zu. Jeder der entstandenen Stapel wird anschließend entsprechend der zweiten Ziffer in zehn Untermengen zerlegt. Und so fort. Wie leicht einzusehen ist, hat der Postbote zum Schluß jeden Brief genau viermal in den Händen gehabt. Der Aufwand ist also proportional zu $4 \cdot N$.

Das Vorgehen des Postboten muß folglich objektiv als gescheiter bezeichnet werden.

Sortieraufgaben treten vorwiegend im Bereich der kommerziellen Datenverarbeitung auf, aber selbst in der Quantenchemie können Sortier-Algorithmen nützlich sein, wie es das folgende Beispiel zeigt.

Vier atomare Basisfunktionen κ, λ, μ, ν dienen jeweils dazu, drei Zweielektronenintegrale zu berechnen. Für eine zeitsparende Berechnung jener Matrizen, die den in quantenchemischen Formalismen auftretenden Operatoren zugeordnet sind, ist eine einfach geartete Transformation dieser atomaren Zweielektronenintegrale hilfreich. Für Hartree-Fock-Operatoren ist diese Transformation in den Gleichungen (5-2) bis (5-4) angegeben.

$$F_{\kappa\lambda,\mu\nu} = 4\cdot\langle\kappa\cdot\lambda\,|\,\mu\cdot\nu\rangle - \langle\kappa\cdot\mu\,|\,\lambda\cdot\nu\rangle - \langle\lambda\cdot\mu\,|\,\kappa\cdot\nu\rangle \qquad 5\text{-}2$$

$$F_{\kappa\mu,\lambda\nu} = 4\cdot\langle\kappa\cdot\mu\,|\,\lambda\cdot\nu\rangle - \langle\lambda\cdot\mu\,|\,\kappa\cdot\nu\rangle - \langle\kappa\cdot\lambda\,|\,\mu\cdot\nu\rangle \qquad 5\text{-}3$$

$$F_{\lambda\mu,\kappa\nu} = 4\cdot\langle\lambda\cdot\mu\,|\,\kappa\cdot\nu\rangle - \langle\kappa\cdot\lambda\,|\,\mu\cdot\nu\rangle - \langle\kappa\cdot\mu\,|\,\lambda\cdot\nu\rangle \qquad 5\text{-}4$$

Anschließend werden die so transformierten Integrale innerhalb von Blöcken mit beispielsweise jeweils 1ØØØ Elementen in bezug auf den ersten Doppelindex sortiert, also in bezug auf $\kappa\lambda$ bei den Elementen $F_{\kappa\lambda,\mu\nu}$.

Die Matrizen der Operatoren werden nun entsprechend den Gleichungen (5-5) und (5-6) ermittelt, wobei das Zeichen " : = " wie in Algol 68 als Zuweisungszeichen definiert ist.

$$F_{\varkappa\lambda} := F_{\varkappa\lambda} + d_{\mu\nu} \cdot F_{\varkappa\lambda,\mu\nu} \qquad 5\text{-}5$$

$$F_{\mu\nu} := F_{\mu\nu} + d_{\varkappa\lambda} \cdot F_{\varkappa\lambda,\mu\nu} \qquad 5\text{-}6$$

Stimmen in (5-5) zwei aufeinanderfolgende Elemente $F_{\varkappa\lambda,\mu\nu}$ im ersten Doppelindex ($\varkappa\lambda$) überein, so können die Werte von $F_{\varkappa\lambda}$ und $d_{\varkappa\lambda}$ in den Registern des Rechners gehalten werden, d.h. die durch Laden und Abspeichern bedingten Hauptspeicherzugriffe lassen sich dann einsparen. In der Praxis brachte die Verwendung sortierter Matrixelemente so einen Zeitgewinn von ca. 20 % bei der Berechnung der den Operatoren zugeordneten Matrizen. Diese quantitative Angabe bezieht sich auf eine Interdata 8/32 - Rechenanlage, die im "proceed mode" arbeitet.

Der Zeitaufwand für den Sortiervorgang entsprach etwa der Zeit, die für die Berechnung zweier Hartree-Fock - Matrizen benötigt wurde. Für SCF - Rechnungen mit nur einem Operator je Iterationszyklus und etwa zehn Zyklen je Rechnung hoben sich so Mehraufwand und Ersparnis ziemlich genau auf. Bei anderen Rechnungen, z.B. bei CEPA - Rechnungen mit Natürlichen Orbitalen, wo erheblich mehr Operatoren benötigt werden, konnte dagegen der Mehraufwand gegenüber dem Zeitgewinn praktisch vernachlässigt werden.

Zu den technischen Details des Sortierens der Integrale gehört neben der Verwendung von Klassen, wie sie bereits bei dem oben beschriebenen Sortieren von Briefen auftraten, auch die Tatsache, daß natürlich nicht die Elemente selbst, sondern deren Adressen sortiert wurden.

5.2. Felder variabler Länge, open-ended arrays

Wenden wir uns noch einmal den nach Postleitzahlen zu sortierenden Briefen zu. Auch ein Informatiker, der natürlich unterschiedliche Sortierverfahren kennt, wird sich im allgemeinen zunächst mit einem Schema entsprechend (5-1) behelfen (Kapitel 5.Ø.) , denn es existiert keine Programmiersprache, die es standardmäßig gestattet, das Vorgehen des Postboten ohne größeren Programmieraufwand auf eine Rechenanlage abzubilden.

Greifen wir ein Detail heraus : " Es werden zunächst Plätze reserviert, und die Briefe werden dann entsprechend der führenden Ziffer diesen Plätzen zugeordnet. " Bei der Abbildung auf den Rechner kann dieser Vorgang in einzelne Schritte zerlegt werden. Zunächst werden Vektoren kreiert. Danach wird die führende Ziffer als Zuordnungskriterium benutzt. Schließlich wird die Information oder besser die Adresse der Information sequentiell in den ausgewählten Vektor eingetragen. Die Länge eines Vektors (d.h. die Höhe des entsprechenden Briefe-Stapels) ist zu jedem Zeitpunkt gleich der Anzahl der eingetragenen Elemente (d.h. der Anzahl der dort abgelegten Briefe).

Genau diese Abbildung ist mit den vorhandenen Hilfsmitteln nicht möglich. Vektoren, die durch sequentielle Eintragungen kontinuierlich verlängert werden können, gibt es in den gebräuchlichen Standard-Programmiersprachen nicht (Fortran IV , Cobol , PL/1 , Algol 68 - " flex " und " heap " helfen hier auch nicht weiter). Für Strings, d.h. für Vektoren von Zeichen (characters) scheint

es zwar in Algol 68 die gewünschte Möglichkeit zu geben, wie es in (5-7) und (5-8) angedeutet ist.

```
s := 'abc'                                    5-7

s := s + 'd'                                  5-8
```

Schaut man aber im Algol 68 - Vorspann (standard prelude) nach [5Ø1], so ist der Operator " + " für die Verkettung von Strings so definiert, daß zunächst jeweils ein neuer String kreiert wird, woraufhin die beiden Teilstrings dann in diesen neuen Bereich kopiert werden. Dieser Kopiervorgang ist aber mit Blick auf eine vernünftige Nutzung der Rechenzeit völlig absurd. Für das Sortieren von Post würde dieser Vorgang bedeuten, daß ein Brief erst dann auf einen bereits existierenden Stapel gelegt werden kann, wenn dieser Stapel zuvor - Brief für Brief - umgeschichtet worden ist.

Das Hilfsmittel, das für das herausgegriffene Detail offensichtlich fehlt, ist an anderer Stelle, nämlich bei der Plattendatei-Verwaltung, durchaus bekannt. Viele Rechnersysteme erlauben es, open-ended Dateien zu kreieren. Eine effektive Verwaltung des Speicherplatzes wird dadurch ermöglicht, daß beim Kreieren einer Datei eine Blocklänge angegeben werden kann, also jene Speichereinheit, um die die Datei jeweils verlängert wird, wenn beim sequentiellen Beschreiben das Datei-Ende erreicht worden ist. Die einzelnen Blöcke werden automatisch, d.h. ohne Programmieraufwand des Benutzers, miteinander durch Zeiger (pointer) verkettet.

Überträgt man diese für Dateien existierende Möglichkeit auf Felder (arrays) , die für den Hauptspeicher definiert sind, so ist es auch hier im Interesse einer hohen Effektivität unverzichtbar, daß die Blocklänge für jedes Feld variabler Länge (für jedes " open-ended array ") vom Programmierer festgelegt werden kann, denn die optimale Blocklänge ist üblicherweise sehr problemabhängig.

5.3. Können Großrechner von Radiohörern übertroffen werden ?

Probleme aus dem Bereich der Kombinatorik sind in der Quantenchemie weitaus häufiger anzutreffen als Sortier-Probleme. Bei dem hier vorgestellten Modell-Beispiel handelt es sich um einen Radio-Wettbewerb, der im Sommer 198Ø über viele Wochen hinweg durchgeführt wurde [5Ø2].

Jeder Mitspieler hat dabei genau einmal die Möglichkeit, eine vierstellige Zahl, bestehend aus Ziffern zwischen 1 und 8 , zu erraten. Nach jedem Versuch wird für die geratene Zahl bekanntgegeben, wie groß die Anzahl der richtigen Ziffern auf richtiger Position (" Anzahl der schwarzen Punkte ") und wie groß die Anzahl der richtigen Ziffern auf falscher Position (" Anzahl der weißen Punkte ") ist. Ausgehend von der Start-information, die sich aus zwei vorgegebenen Zahlen ergibt, wächst so die Summe der Informationen bezüglich der gesuchten vierstelligen Zahl ständig an.

Zunächst einige Beispiele ((5-9) bis (5-12)). Die in der letzten Spalte aufgeführten Trefferwahrscheinlichkeiten wurden nachträglich berechnet.

Startinformation :	1 2 3 4 5 6 7 8	o o ●	
erster Mitspieler :	5 1 2 1	● o	(1 aus 144)
zweiter Mitspieler :	5 3 1 3	●	(1 aus 18)
dritter Mitspieler :	5 4 4 2	● ● ●	(1 aus 5)
vierter Mitspieler :	5 5 4 2	● ● ● ●	(1 aus 2)

5-9

Startinformation :	1 2 3 4 5 6 7 8	o ● o o	
erster Mitspieler :	5 1 6 7	o o o	(1 aus 108)
zweiter Mitspieler :	7 6 8 1	o o	(1 aus 19)
dritter Mitspieler :	6 5 7 2	● ● o	(1 aus 7)
vierter Mitspieler :	6 3 7 5	● o o o	(1 aus 4)
fünfter Mitspieler :	3 5 7 6	● ● ● ●	(1 aus 1)

5-10

Startinformation :	1 2 3 4 5 6 7 8	o ● o	
erster Mitspieler :	5 1 6 1	●	(1 aus 228)
zweiter Mitspieler :	5 4 4 7	● ●	(1 aus 45)
dritter Mitspieler :	5 4 8 5	●	(1 aus 5)
vierter Mitspieler :	5 7 2 7	● ● ● ●	(1 aus 1)

5-11

Startinformation :	1 2 3 4 5 6 7 8	o o o o	
erster Mitspieler :	2 1 5 6	o	(1 aus 294)
zweiter Mitspieler :	8 3 2 7	o o o	(1 aus 44)
dritter Mitspieler :	7 8 1 3	o o	(1 aus 5)
vierter Mitspieler :	4 7 8 2	● ● ● ●	(1 aus 1)

5-12

Die Aufgabe, eine mit den vorhandenen Informationen kompatible Zahl zu ermitteln (nur so bestand eine Gewinnchance), wurde von den Mitspielern jeweils innerhalb weniger Sekunden gelöst.

Erstellt man ein Rechenprogramm, das sequentiell alle formal zugelassenen Zahlen (1111 bis 8888) überprüft, so beträgt die Rechenzeit für die Ermittlung einer noch möglichen Zahl ebenfalls mehrere Sekunden (CPU - Zeit, TR 44Ø - Rechenanlage, Algol 68 als Sprache). Ein für den Großrechner sehr erbärmliches Resultat !

5.4. Prioritäten, priorities

Die im voranstehenden Abschnitt vorgestellte Aufgabe aus dem Bereich der Kombinatorik zeigt erneut, daß die von den gebräuchlichen Programmiersprachen nahegelegten einfachen Lösungswege zu einer erschreckenden Ineffektivität führen. Die verfügbaren Schleifenstrukturen legen eine sequentielle Überprüfung aller kombinatorisch möglichen (im Beispiel 4Ø96) Elemente nahe.

Die Mitspieler verwendeten dagegen leistungsfähige Strategien, deren wesentliche Komponenten im folgenden aufgeführt sind. Diese Strategien lassen sich jedoch nur mit einem großen Aufwand auf Rechenanlagen abbilden.

Erster Schritt :

Die kombinatorische Abarbeitung der schwarzen Punkte.

Zweiter Schritt :

Die kombinatorische Abarbeitung der weißen Punkte.

Dritter Schritt :

Die kombinatorische Abarbeitung der fehlenden Punkte, ein Schritt, der nur dann notwendig wird, wenn mindestens eine Ziffer im Resultat mehrfach auftritt.

Ferner war zu beobachten, daß fast alle Mitspieler die Ziffern bei der Kombinatorik von links nach rechts abarbeiteten (vgl. die Beispiele (5-9) bis (5-12)).

Der letzte Teil der Strategie (die Abarbeitung der Ziffern von links nach rechts) hat bei einer Abbildung auf eine Rechenanlage natürlich keinen Einfluß auf die Rechenzeit. Dennoch sollte man im Zusammenhang mit der Planung von Programmen derartige menschliche Gewohnheiten unbedingt berücksichtigen, da auf diese Weise das Verstehen, Testen, Korrigieren und Ergänzen der Rechenprogramme erheblich erleichtert wird !

Greifen wir nun wieder ein Detail heraus. Im Sinne der vorgestellten Strategie sind schwarze Punkte wichtiger als weiße Punkte. Schwarze Punkte werden mit einer höheren Priorität behandelt.

In den Programmiersprachen gibt es jedoch keine einfach geartete Möglichkeit, Prioritäten zu definieren. Prioritäten, die man in Algol 68 den mathematischen Operatoren zuordnen kann [5Ø1, 5Ø3], helfen hier nicht weiter. Hier werden

vielmehr Prioritäten benötigt, die einen Einfluß darauf haben, ob ein Programmstück durchlaufen wird oder nicht, und in welcher Reihenfolge verschiedene Programmstücke durchlaufen werden.

Generell ist die Möglichkeit, Prioritäten zu setzen, für Aufgaben aus dem Bereich der Kombinatorik ein unverzichtbares Hilfsmittel, wenn eine Lösung innerhalb eines vertretbaren Zeitraumes ermittelt werden soll.

Schließlich sei noch auf ein zweites Detail verwiesen. Auch die Formulierung "die schwarzen Punkte werden kombinatorisch abgearbeitet" läßt sich nur mit viel Mühe auf eine Rechenanlage abbilden. Denn selbst für Permutationen, die bekanntlich zu N! (N-Fakultät) Elementen führen, fehlen einfache Hilfsmittel auf der Ebene der gebräuchlichen Programmiersprachen.

5.5. Programmiersprachen

In den Anfängen der Quantenchemie bestanden quantenchemische Rechnungen im wesentlichen aus einer Serie arithmetischer Operationen. Daran hat sich bis heute prinzipiell nur wenig geändert, auch wenn der Umfang der steuernden Programmteile, also der Anteil der logischen Operationen, inzwischen nicht mehr vernachlässigbar klein ist.

In der Programmiersprache Fortran (Fortran IV) steht für die Abbildung von logischen Prozessen im wesentlichen nur die boolesche Algebra zur Verfügung. Es ist zwar richtig, daß dieses Instrumentarium formal ausreichend ist, doch gelangt man bei komplexen Problemen unweigerlich zu langen, nur schwer zu handhabenden Programmstücken.

Einen kleinen Einblick, wie vielfältig die Instrumente für die Abbildung logischer Prozesse sein können, vermittelt bereits die Programmiersprache Cobol, in der für arithmetische Prozesse formal nur ein einziges Statement, nämlich "compute", zur Verfügung steht. In Cobol ist zudem ein kleiner Anteil der Logik, die Bildung hierarchischer Strukturen, aus dem ablaufenden Programm (procedure division) in einen gesonderten Bereich (data division) verlegt worden. Ähnliches gilt für PL/1.

Der Nachteil der Programmiersprache Fortran, für die Abbildung logischer Prozesse im wesentlichen nur die boolesche Algebra zur Verfügung zu stellen, ist mit Algol 68 nicht beseitigt worden. Stattdessen wurde in Algol 68 die so wenig hilfreiche Anpassung der logischen Sprachelemente an die arithmetischen Sprachelemente synthaktisch perfektioniert. Auch in Algol 68 kann erst eine größere Anzahl standardisierter Unterprogramme bzw. Funktionen (wie sie im Standard Prelude aufgeführt sind) die Abbildung logischer Prozesse etwas vereinfachen.

Um jedoch bei der Abbildung logischer Prozesse zu Rechenprogrammen zu gelangen, die sich leicht lesen, korrigieren und ergänzen lassen, ist es notwendig, daß die logischen Elemente nicht (wie in den Standardprogrammiersprachen üblich) durch Zahlen, sondern durch Identifikatoren dargestellt werden.

5.6. Identifikatoren

Programme, die vorwiegend Identifikatoren (bzw. symbolische Elemente) handhaben, können dazu dienen, mathematische Zusammenhänge herzuleiten, zu überprüfen oder zu beweisen. Dabei ist es nicht auszuschließen, daß - ähnlich wie z.B. bei einigen Makro-Generatoren [5Ø4] - an einzelnen Stellen auch umfangreiche arithmetische Prozesse abgewickelt werden.

Für Anwendungen in der Theoretischen Chemie ist es nützlich, den Begriff "Identifikator" relativ allgemein zu definieren: "Ein Identifikator ist ein Name, dem ein Vektor von Identifikatoren zugeordnet sein kann (rekursive Definition). Ein Name kann auch 'leer' sein. Jedem Identifikator kann ein Vektor mit Eigenschaften zugeordnet sein. Eigenschaften können Namen und/oder Werte sein."
Beispiel: Spin-Eigenfunktionen, denen Slaterdeterminanten zugeordnet sind, wobei zu den Eigenschaften der Spin-Eigenfunktionen jeweils ein reeller Normierungsfaktor, zu den Eigenschaften der Slaterdeterminanten jeweils ein ganzzahliger Vorfaktor gehört.

Programme, die mit Identifikatoren arbeiten, ermöglichen die rechnerunterstützte Lösung von Aufgaben, die in der Theoretischen Chemie üblicherweise mit "Papier und Bleistift" gelöst werden. Diese Automatisierung beschränkt sich allerdings auf Aufgaben, für deren Lösung klare Leitlinien existieren. Klare Leitlinien lassen sich durch eine Strukturierung der Probleme und durch eine Standardisierung der Teilschritte entwickeln [5Ø5].

5.7. Automatisierung

Jede Automatisierung eines Prozesses setzt die lückenlose Kenntnis aller Details des betreffenden Prozesses voraus!

Für die Automatisierung logischer Prozesse hatte sich in der Informatik der Begriff "künstliche Intelligenz" ("Artificial Intelligence") weitgehend eingebürgert. Doch gerade jene Wissenschaftler, die sich besonders intensiv mit diesem Gebiet beschäftigen, vermeiden heute bereits diesen historisch bedingten Begriff. Der Begriff "künstliche Intelligenz" führt leicht dazu, daß Computer-Programme einer illusionären Leistungsstärke - je nach Standort des Betrachters - entweder angestrebt oder aber befürchtet werden, deren Entwicklung ebenso unmöglich ist, wie es unmöglich ist, ein Perpetuum mobile zu konstruieren.

So benutzt z.B. Prof. E. A. Feigenbaum [5Ø6, 5Ø7] durchweg den Begriff "Knowledge Engineering". Und ein von der DFG finanziertes, größeres Projekt zur Abbildung von mathematischen Schlußfolgerungs-Schemata auf Rechenanlagen wird von den Entwicklern als "Automatisches Beweissystem" bezeichnet [5Ø8].

Zur Historie [5Ø9, 51Ø]. Natürlich lassen sich Programme entwickeln, die z.B. Aufgaben aus dem Bereich der Muster-Erkennung (pattern recognition) oder einfach geartete Aufgaben aus dem Bereich der Kombinatorik lösen können. Dies sind Programme, die eben gerade jene Aufgaben lösen können, die entwickelt wurden, um die menschliche Intelligenz einer Art von "Messung"

zugänglich zu machen (IQ-Bestimmungen, intelligence quotient). Die Tatsache, daß jene Programme, die diese Modell-Aufgaben mit einer faszinierenden Geschwindigkeit lösen, gleichzeitig aber eben nur diese Modelle bearbeiten können, offenbart, daß das Wort " Intelligenz " an dieser Stelle äußerst fragwürdig ist, eine Einschätzung, die sich - mit dem notwendigen Mut des Betrachters - auch auf IQ-Messungen übertragen läßt.

Zur automatischen Ausführung eines arithmetischen Prozesses gehören Daten, Rechenvorschriften und die Verknüpfung von Daten und Rechenvorschriften während des Programmlaufs. Bei der Automatisierung (bzw. Abbildung) eines logischen Prozesses wird zweckmäßigerweise eine analoge Dreiteilung eingehalten. Ein entsprechendes Programmsystem beinhaltet somit [506, 508, 511]

eine Sammlung von Fakten (facts base, knowledge base),

eine Sammlung von Regeln (rules base, heuristics base) und

einen Verknüpfungsmechanismus (logic engine).

Optional, aber in der Praxis fast unverzichtbar [511] sind zusätzlich

ein Editor für die Fakten-Sammlung, der in einem handelsüblichen Datenbanksystem bereits integriert sein kann, und

ein Editor für die Regel-Sammlung.

Charakteristisch für Programme, die eine Abbildung logischer Prozesse auf Rechenanlagen zum Inhalt haben,

ist die Eigenschaft, daß die Handhabung von Identifikatoren bzw. symbolischen Elementen (identifiers, symbolic items) im Mittelpunkt steht. Es ist zu erwarten [5Ø6], daß die Anzahl und die Leistungsfähigkeit dieser Programme in der Zukunft bemerkenswert zunimmt. Existierende Systeme sind zum Teil in der Literatur beschrieben [5Ø7, 51Ø, 512]. In bezug auf die Chemie sind insbesondere Programme im Bereich der Analytik (z.B. in der Massenspektrometrie [512]) oder im Bereich der Synthese-Planung [512, 513] zu erwähnen.

Eine Untermenge der Programme, die symbolische Elemente handhaben, stellen die Compiler dar. Der Begriff "Code-Generator" (siehe z.B. [5Ø7]) trägt hier wieder einmal die Gefahr in sich, daß mehr erwartet wird, als jemals geliefert werden kann. Nützlicher ist der Begriff "Precompiler" [514], wobei definiert wird:

Compiler liefern maschinen-abhängigen Code,

Precompiler liefern maschinen-unabhängigen Code.

Precompiler können dazu dienen, Schwächen der existierenden Programmiersprachen zu beseitigen, etwa einige der in den voranstehenden Abschnitten aufgeführten Unzulänglichkeiten. Precompiler haben dabei den Vorteil, daß der Übersetzungsvorgang auf eine sehr kleine Anzahl sprachlicher Mittel beschränkt werden kann (im Vergleich zu Compilern). Folglich ist der Entwicklungsaufwand niedriger (und zudem maschinenunabhängig), so daß es ökonomisch sinnvoll sein kann, fachspezifische Precompiler zu entwickeln.

5.8. Literatur

5Ø1 A. van Wijngaarden, B.J. Mailloux, J.E.L. Peck, C.H.A. Koster, M. Sintzoff, C.H. Lindsey, L.G.L.T. Meertens and R.G. Fisker, Revised Report on the algorithmic language Algol 68, Acta Informat. 5 (1975) parts 1 - 3 (Nachdrucke herausgegeben von Springer, Berlin) ;
Nachdruck z.B. auch im Algol 68 - Handbuch, Ruhruniversität Bochum, Rechenzentrum (3. Aufl. 198Ø) .

5Ø2 Radio Master Mind, The Dave Raven Show (Cologne 198Ø ; Ministry of Defense, London 198Ø) .

5Ø3 C. H. Lindsey and S. G. van der Meulen, Informal Introduction to Algol 68 (North-Holland, Amsterdam New York Oxford, 1977) .

5Ø4 C. Strachey, A general purpose macrogenerator, Comp. Journ. 8 (1965) 225 .

5Ø5 H.-J. Habermann, Praxisbezogene Systementwicklung aus ganzheitlicher Sicht, vorgetragen auf der 1Ø. Jahrestagung der Gesellschaft für Informatik, Saarbrücken 198Ø (in Auszügen abgedruckt in 5Ø7) .

5Ø6 E. A. Feigenbaum, Expert Systems - looking back and looking ahead, vorgetragen auf der 1Ø. Jahrestagung der Gesellschaft für Informatik, Saarbrücken 198Ø (in Auszügen abgedruckt in 5Ø7) .

5Ø7 W. Brauer, R. Wilhelm, Herausg., Informatik-Fachberichte, Band 33 (Springer, Berlin Heidelberg New York, 198Ø) .

5Ø8 N. Eisinger, J. Siekmann, G. Smolka, E. Umvericht, C. Walther, Das Karlsruher Beweissystem, vorgetragen von J. Siekmann auf der 1Ø. Jahrestagung der Gesellschaft für Informatik, Saarbrücken 198Ø (in Auszügen abgedruckt in 5Ø7) .

[509] P. C. Jackson, Jr., Introduction to Artificial Intelligence (petrocelli books, Mason and Lipscomb Publishers, New York 1974).

[510] P. H. Winston, Artificial Intelligence (Addison-Wesley, Reading, Massachusetts 1977).

[511] H. Eigemeier, C. Knabe, P. Raulefs, K. Tramer, An Expert System for Automatic Coding of Abstract Data Type Specifications, vorgetragen von P. Raulefs auf der 10. Jahrestagung der Gesellschaft für Informatik, Saarbrücken 1980 (in Auszügen abgedruckt in [507]).

[512] Computers in Chemistry, Topics in Current Chemistry (Fortschritte der chemischen Forschung) Vol. 39 (Springer, Berlin Heidelberg New York 1973).

[513] I. Ugi, J. Brandt, J. Friedrich, J. Gasteiger, C. Jochum, P. Lemmen, and W. Schubert, The Deductive Solution of Chemical Problems by Computer Programs on the Basis of a Mathematical Model of Chemistry, Pure Appl. Chem. 50 (1978) 1303.

[514] W. F. King, Relational Database Systems: Where we stand today, vorgetragen auf der 10. Jahrestagung der Gesellschaft für Informatik, Saarbrücken 1980 (in Auszügen abgedruckt in [507]).

6.

Konfigurationswechselwirkung (CI): Genäherte Berücksichtigung von 4-fach- und 3-fach-Anregungen, eine Anwendung der Automatischen Wissensverarbeitung

Kurzzusammenfassung

Es wird gezeigt, daß sogar die CPMET-Näherung für die Beiträge von 4-fach-Anregungen durch eine ausgefeiltere Methode ersetzt werden kann. Weiterhin wird eine Näherung für die Beiträge von 3-fach-Anregungen, die in CPMET vernachlässigt werden, angegeben. Schließlich wird beschrieben, wie die Vorzüge unterschiedlicher CEPA-Methoden in einer einzigen CEPA-Methode (die mit CEPA-U bezeichnet wird) vereinigt werden können. Die verschiedenen Näherungen werden unter Verwendung von Slater-Determinanten erörtert, und es wird aufgezeigt, wie die relativ große Menge von Einzelheiten mit Hilfe von Computer-Programmen gehandhabt werden kann, d.h. wie eine Automatische Wissensverarbeitung hier erfolgreich eingesetzt werden kann.

Dieser Aufsatz wurde am 14. August 1981 zur Veröffentlichung im "Journal of Computational Chemistry" angenommen.

I. Einleitung

Werden Linearkombinationen von Atomorbitalen benutzt, um ein nicht-relativistisches Elektronensystem zu beschreiben, so stellt das Ergebnis der vollständigen CI für die elektronische Gesamtwellenfunktion und für die mit ihr verbundene Energie den einzigen verfügbaren internen Standard dar. Folglich sind die Säkulargleichungen der vollständigen CI besonders gut dazu geeignet, als fundierter Ausgangspunkt für Näherungen zu dienen.

Auf breiter Basis angewendete CI - Verfahren, insbesondere begrenzte CI - Verfahren, sind von I. Shavitt [1] detailliert erläutert worden. Bei CI - Rechnungen besteht einer der ersten Schritte im allgemeinen aus der Konstruktion von spin-angepaßten Konfigurationsfunktionen. In diesem Zusammenhang hat H. F. Schaefer ein eindrucksvolles Beispiel vorgestellt [2], bei dem eine Rechnung mit 434 spin-angepaßten (und symmetrie-angepaßten) Konfigurationsfunktionen zu dem gleichen Ergebnis führte wie die Diagonalisierung einer 8392 mal 8392 - Matrix, die sich aus den anfänglichen Slater-Determinanten aufbauen läßt. Diese Aussage ist richtig, aber irreführend, was anhand der folgenden Zeilen deutlich wird.

Ob wir spin-angepaßte und symmetrie-angepaßte Konfigurationsfunktionen benutzen oder ob wir Slater-Determinanten einsetzen oder ob wir sehr einfach geartete Linearkombinationen von Slater-Determinanten bevorzugen, die Anzahl der linear unabhängigen CI - Koeffizienten bleibt davon unberührt. Da die Anzahl der voneinander unabhängigen Stationaritätsbedingungen gleich der Anzahl der linear unabhängigen Koeffizienten ist,

bleibt auch der Rechenaufwand (zumindest näherungsweise) unbeeinflußt. Nur die Anzahl der linear abhängigen CI - Koeffizienten ist für verschiedene Wege unterschiedlich, doch diese CI - Koeffizienten sollte man bereits eliminieren, bevor man das entsprechende CI - Programm schreibt.

Die Stationaritätsbedingungen (oder Säkulargleichungen) können mit Hilfe von zwei Typen von Gleichungen formuliert werden. Die erste Menge von Gleichungen (1) definiert die Wechselwirkung f_I zwischen der elektronischen Gesamtwellenfunktion Ψ und einer frei gewählten fragmentären Funktion Φ_I (z.B. einer Slater-Determinante oder einer spin-angepaßten und symmetrie-angepaßten Konfigurationsfunktion). Die elektronische Gesamtenergie wird mit E bezeichnet.
Sofern die Wellenfunktion Ψ eine Spin-Eigenfunktion und eine Symmetrie-Eigenfunktion ist, so wirkt diese Wellenfunktion ebenso wie ein Projektionsoperator, so daß nur jene Komponenten der fragmentären Funktion Φ_I zur Wechselwirkung f_I beitragen können, die die korrekten Spin- und Symmetrie-Eigenschaften aufweisen.

Die zweite Menge von Gleichungen (2) verlangt, daß die Werte der Wechselwirkungsfunktionen f_I am stationären Punkt verschwinden.

$$f_I = \langle \Phi_I | H | \Psi \rangle - E \cdot \langle \Phi_I | \Psi \rangle \qquad (1)$$

$$\emptyset = f_I \qquad (2)$$

Es sollte erwähnt werden, daß die Wechselwirkungsfunktionen f_I, die in Gl. (1) definiert sind, nicht nur zu den Stationaritätsbedingungen (2) führen. Sie treten ebenfalls im iterativen Prozeß zur Berechnung der CI-Koeffizienten c_I auf, z.B. in der von R. K. Nesbet angegebenen Methode [3], die hier in Gl. (3) und in Gl. (4) rekapituliert wird, wobei allerdings im Vergleich zur Originalarbeit [3] eine leicht modifizierte Schreibweise benutzt wird, um die enge Verbindung zum Newton-Verfahren [4] aufzuzeigen.

$$\emptyset = f_I + \Delta c_I \cdot (\partial f_I / \partial c_I) \qquad (3)$$

$$c_{I,new} = c_{I,old} + \Delta c_I \qquad (4)$$

Im Vergleich zu spin- und symmetrie-angepaßten Konfigurationsfunktionen sind Slater-Determinanten mit dem Vorteil behaftet, daß sich Näherungen für die Energiebeiträge höherer Anregungen in einer recht einfachen Weise formulieren lassen. Wie oben betont, erhöhen Slater-Determinanten nicht den Rechenaufwand. Aber es existiert ein bedeutsames Hindernis. Sofern wir Slater-Determinanten benutzen, müssen wir einmal eine sehr große Anzahl von linear abhängigen CI-Koeffizienten aus den Stationaritätsbedingungen entfernen. Andererseits sind die entsprechenden Beziehungen zwischen den CI-Koeffizienten recht einfach geartet.

Wann immer wir mit einer sehr großen Zahl von Elementen und einer Menge von einfach gearteten Zusammenhängen konfrontiert werden,

sind wir gut beraten, wenn wir einen Computer für unser Problem einsetzen. Zu diesem Zweck sind formel-verarbeitende Programme entworfen worden. Der allgemeine Aufbau der hier benutzten Programme ist in Abbildung 1 skizziert. Formel-verarbeitende Programme unterschiedlicher Typen sind bereits seit mehr als einem Jahrzehnt populär [5, 6, 7, 8], doch in der Quantenchemie hat dieser sehr nützliche Zweig der Automatischen Wissensverarbeitung ("knowledge engineering", nachzulesen z.B. im Aufsatz von E. A. Feigenbaum in [7]) bisher noch nicht viele Freunde gefunden.

Das in Abb. 1 gezeigte Schema wurde benutzt, um Zusammenhänge zwischen CI-Koeffizienten zu ermitteln, ebenso wie auch für die Herleitung von Näherungsformeln für die Beiträge höherer Anregungen in CI-Rechnungen. Bevor wir uns diesen Anwendungen zuwenden, werden wir zunächst die Einzelheiten der Abbildung 1 erörtern, da diese Details einen beträchtlichen Einfluß auf die hier verwendete Schreibweise haben und auf die Art und Weise, wie die erwünschten Eigenschaften von Ergebnissen dargestellt werden.

Der wichtigste Bestandteil eines formel-verarbeitenden Programms ist die Wissensbasis ("knowledge base"), da die möglichen Anwendungen eines Programms jeweils durch die Menge der Informationen begrenzt sind, die in der Wissensbasis gespeichert sind.

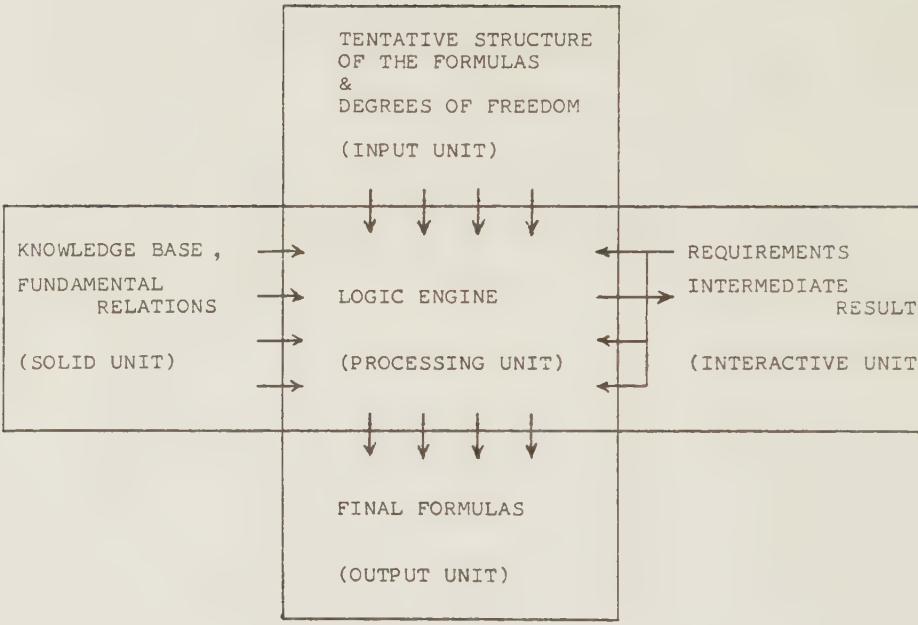

Abbildung 1. Eine automatisierte Erarbeitung quantenchemischer Näherungen, wobei sich eine interaktive Umgebung zunutze gemacht wird.

Die Start-Eingabe des Programms besteht aus Informationen über die in Betracht gezogenen Formeln und aus Freiheitsgraden. In den weiter unten vorgestellten Beispielen bestehen die Freiheitsgrade aus wertmäßig nicht festgelegten ganzzahligen Faktoren.

Bei den meisten Anwendungen erzeugt die Start-Eingabe zusammen mit der Wissensbasis eine große Anzahl von Einzel-Elementen. Danach verknüpft die Schlußfolgerungs-Einheit des Programms (die "logic engine") die Eingabe-Information mit den Anforderungen ("requirements") aus dem interaktiven Teil des Programms, um so einige der Freiheitsgrade zu eliminieren, was z.B. bedeutet, daß einige der ganzzahligen Faktoren festgelegt werden.

Eine einfach geartete Abbildung der einzelnen Elemente vermindert die Komplexität der logischen Prozesse. Daher ist es hilfreich, für die einzelnen Elemente Standard-Abbildungen zu definieren, und zwar so, daß die Anzahl der Abweichungen vom jeweiligen Standard so klein wie möglich gehalten werden kann.

Dennoch bereitet die Formulierung der Anforderungen ("requirements", siehe Abb. 1) bei weitem die meisten Schwierigkeiten, speziell in den Fällen, in denen sich die erwünschten Eigenschaften der endgültigen Formeln zunächst nicht in einer einfachen, auf den Computer zugeschnittenen Weise ausdrücken lassen.

Folglich werden wir uns der Formulierung der Anforderungen sofort zuwenden, nachdem wir die Notation vorgestellt haben, die entworfen wurde, um die Programm-Eingabe zu vereinfachen ebenso wie die Ausgabe und natürlich auch die Schlußfolgerungs-Einheit des Programms, wie bereits oben angedeutet wurde.

Anschließend wird jedes Programm nur noch als schwarzer Kasten betrachtet, d.h. die provisorischen Formeln in Verbindung mit den Freiheitsgraden werden vorgestellt (die Start-Eingabe), jene Anforderungen, die aus der Gesamtmenge der Anforderungen ausgewählt wurden, werden erwähnt (die interaktive Eingabe), einige der Zwischenergebnisse (die zur interaktiven Ausgabe zählen) werden angegeben, um den Einfluß einer kleinen Untermenge von Anforderungen aufzuzeigen, und die endgültigen Ergebnisse werden mitgeteilt (die abschließende Ausgabe).

Die erste Anwendung betrifft die oben erwähnte lineare Abhängigkeit von CI - Koeffizienten im Falle von Slater-Determinanten.

Das zweite Beispiel zeigt, wie Näherungen für 4-fach - Anregungen von der Auswahl der Anforderungen abhängig sind.

Das dritte Beispiel schlägt Näherungen für 3-fach - Anregungen vor.

Das vierte und letzte Beispiel hat eine weniger ausgefeilte und weniger aufwendige Näherung zum Inhalt, die noch immer die Vorzüge unterschiedlicher Näherungen vom CEPA - Typ (CEPA-Ø , CEPA-1 und CEPA-2) in sich vereinigt.

Alle Näherungen werden nur für Probleme mit einer einzelnen abgeschlossenschaligen Referenz-Funktion erörtert.

Schließlich noch eine Anmerkung. Im Falle von selbst-konsistenten Verfahren (Gln. (1), (2), (3), (4)) verliert der Begriff "Paar-Theorie" (z.B. in Verbindung mit CEPA-Methoden) einen Teil seiner ursprünglichen Bedeutung (siehe Lit. [9] und Lit. [15]).

II. Notation

Systeme mit einer einzelnen abgeschlossenschaligen Referenz-Funktion $\Phi_{\varnothing}$ haben den Vorteil, daß zwei getrennte Sätze von (orthogonalen) Orbitalen vorliegen. Und somit bietet sich hier eine Teilchen-Loch-Notation an. Kleine Buchstaben (obere Indizes) stellen Teilchen dar, große Buchstaben (untere Indizes) stellen die zugehörigen Löcher dar.

Für Slater-Determinanten Φ ebenso wie für die mit ihnen verbundenen CI-Koeffizienten c wird die alternierende Reihenfolge von Spins $\alpha, \beta, \alpha, \ldots$ - beginnend mit α-Spin - als Standard-Anordnung von Spins definiert, d.h. wir benutzen die Abkürzung (5).

$$c_{AB}^{ab} = c_{A\alpha\, B\beta}^{a\alpha\, b\beta} \qquad (5)$$

In der vorliegenden Arbeit werden Ausnahmen von der so definierten Standard-Anordnung durch Unterstreichen des betreffenden Loch-Indexes gekennzeichnet (6).

$$c_{A\underline{B}C}^{abc} = c_{A\alpha\, B\alpha\, C\alpha}^{a\alpha\, b\alpha\, c\alpha} \qquad (6)$$

Die Vorbereitung der Computer-Eingabe (vgl. Abb. 1) erfordert eine hiervon geringfügig abweichende Kennzeichnung dieser Ausnahmen. Aber von größerer Bedeutung ist die Tatsache,

daß diese Ausnahmen bei den meisten hier behandelten Beispielen überhaupt nicht auftreten, weil die betreffenden CI - Koeffizienten durch Linearkombinationen jener CI - Koeffizienten ausgedrückt werden können, die mit der Standard-Anordnung der Spins in Übereinstimmung stehen.

Mit dieser Notation kann die Gesamtwellenfunktion Ψ - vor der Eliminierung der linear abhängigen Größen - mit Hilfe der Gleichung (7) angegeben werden. Die Summierung Σ über Teilchen und über Löcher bezieht sich auf alle Paare von gleichen Indizes.

$$
\begin{aligned}
\Psi = {} & \Phi_{\emptyset} \cdot c_{\emptyset} + \Sigma\, \Phi^{a}_{A} \cdot c^{a}_{A} + \Sigma\, \Phi^{a}_{\underline{A}} \cdot c^{a}_{\underline{A}} \\
& + \Sigma\, \Phi^{ab}_{AB} \cdot c^{ab}_{AB} + (1/4) \cdot \Sigma\, \Phi^{ab}_{A\underline{B}} \cdot c^{ab}_{A\underline{B}} + (1/4) \cdot \Sigma\, \Phi^{ab}_{\underline{A}B} \cdot c^{ab}_{\underline{A}B} \\
& + (1/4) \cdot \Sigma\, \Phi^{abc}_{ABC} \cdot c^{abc}_{ABC} + (1/4) \cdot \Sigma\, \Phi^{abc}_{AB\underline{C}} \cdot c^{abc}_{AB\underline{C}} \\
& + (1/36) \cdot \Sigma\, \Phi^{abc}_{A\underline{B}\underline{C}} \cdot c^{abc}_{A\underline{B}\underline{C}} + (1/36) \cdot \Sigma\, \Phi^{abc}_{\underline{A}B\underline{C}} \cdot c^{abc}_{\underline{A}B\underline{C}} \\
& + (1/16) \cdot \Sigma\, \Phi^{abcd}_{ABCD} \cdot c^{abcd}_{ABCD} \\
& + (1/36) \cdot \Sigma\, \Phi^{abcd}_{ABC\underline{D}} \cdot c^{abcd}_{ABC\underline{D}} + (1/36) \cdot \Sigma\, \Phi^{abcd}_{AB\underline{C}D} \cdot c^{abcd}_{AB\underline{C}D} \\
& + (1/576) \cdot \Sigma\, \Phi^{abcd}_{A\underline{B}\underline{C}\underline{D}} \cdot c^{abcd}_{A\underline{B}\underline{C}\underline{D}} + (1/576) \cdot \Sigma\, \Phi^{abcd}_{\underline{A}B\underline{C}\underline{D}} \cdot c^{abcd}_{\underline{A}B\underline{C}\underline{D}} \\
& + \text{höhere Anregungen}
\end{aligned}
\qquad (7)
$$

Für Systeme mit einer einzelnen abgeschlossenschaligen Referenz-Funktion hat W. Meyer gezeigt [9], daß sich Einfachanregungen leicht entfernen lassen, indem man die doppelt besetzten Orbitale parallel zur iterativen Berechnung der Gesamtenergie kontinuierlich mit aufbereitet. Folglich werden Einfachanregungen im folgenden nicht berücksichtigt (Gln. (8), (9)). Schließlich liefert die Stationaritätsbedingung des CI-Koeffizienten $c_\emptyset$ (Gln. (1), (2)) mit der Normierung $c_\emptyset = 1$ einen einfachen Ausdruck für die elektronische Energie E (Gl. (1Ø)).

$$c_A^a = \emptyset \tag{8}$$

$$c_{\underline{A}}^a = \emptyset \tag{9}$$

$$E = \langle \Phi_\emptyset | H | \Phi_\emptyset \rangle + \Sigma \langle \Phi_\emptyset | H | \Phi_{AB}^{ab} \rangle \cdot c_{AB}^{ab} + (1/4) \cdot \Sigma \langle \Phi_\emptyset | H | \Phi_{A\underline{B}}^{ab} \rangle \cdot c_{A\underline{B}}^{ab} + (1/4) \cdot \Sigma \langle \Phi_\emptyset | H | \Phi_{\underline{A}B}^{ab} \rangle \cdot c_{\underline{A}B}^{ab} \tag{1Ø}$$

Da wir es mit zwei getrennten Sätzen von Orbitalen zu tun haben, sind zwei unterschiedliche Typen von unitären Transformationen möglich. Es gibt unitäre Transformationen, die unbesetzte Orbitale transformieren, und es existieren unitäre Transformationen, die doppelt besetzte Orbitale transformieren. Bei einer Teilchen-Loch-Notation treten unbesetzte Orbitale in Form von Teilchen-Indizes auf, und doppelt besetzte Orbitale treten als Loch-Indizes in Erscheinung.

Unter dem Einfluß unitärer Transformationen (11) transformieren sich CI - Koeffizienten in der gleichen Weise wie Wellenfunktionen. Ein einfacher Beweis ist unten angegeben, wobei Gl. (12) in Verbindung mit Gl. (7) zu den Gln. (13) und (14) führt.

$$A = \Sigma\, U_{AK} \cdot K \qquad (11)$$

$$\Phi^{ab}_{AB} = \Sigma\, U_{AK} \cdot U_{BL} \cdot \Phi^{ab}_{KL} \qquad (12)$$

$$c^{ab}_{KL} = \Sigma\, U_{AK} \cdot U_{BL} \cdot c^{ab}_{AB} \qquad (13)$$

$$c^{ab}_{AB} = \Sigma\, U_{AK} \cdot U_{BL} \cdot c^{ab}_{KL} \qquad (14)$$

Es folgt, daß sich jedes Produkt aus Wellenfunktionen und Koeffizienten auf die gleiche Weise transformiert wie das Produkt aller aufgeführten Indizes, was zum Beispiel bedeutet, daß sich der Ausdruck $c^{ab}_{AB} \cdot c^{cd}_{CD}$ auf die gleiche Weise transformiert wie das Produkt $A \cdot a \cdot B \cdot b \cdot C \cdot c \cdot D \cdot d$.

Die Summe über ein Paar gleicher Indices transformiert sich in der gleichen Weise wie die Einheit (trivial !).

Folgerichtig ist eine Methode dann unitär invariant, wenn sich in jeder Definitions-Gleichung alle additiven Glieder auf der rechten Seite ebenso transformieren wie das Glied auf der linken Seite der Gleichung.

Bei einer Teilchen-Loch-Notation besteht ein enger Zusammenhang zwischen Index-Permutationen und der Konstruktion von Spin-Eigenfunktionen.

Das Zeichen $\leftrightarrow$ wird in dieser Arbeit benutzt, um Permutations-Operatoren zu definieren. Diese Operatoren können auf Wellenfunktionen ebenso wie auf die zugehörigen CI - Koeffizienten angewendet werden. Die möglichen Eigenwerte der Permutations-Operatoren sind auf die Werte $+1$ und -1 beschränkt. Ein einzelner Permutations-Operator in Verbindung mit dem erwünschten Eigenwert definiert eine Anforderung. Anforderungen dieses Typs können als Zeichenkette geschrieben werden, die aus dem Vorzeichen des Eigenwertes, gefolgt von dem entsprechenden Permutations-Operator, besteht. Die Gleichung (15) definiert somit eine Menge dieser Permutations-Anforderungen, die P_1 zugewiesen wird.

$$P_1 = [\, -A\leftrightarrow B\,,\, -a\leftrightarrow b\,] \qquad (15)$$

Nun ist es möglich, Eigenfunktionen zu Permutations-Operatoren aus dem ersten Element einer Linearkombination und der gewählten Menge von Permutations-Anforderungen zu konstruieren. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird die Anzahl der Elemente der Linearkombination ebenfalls mit aufgeführt. Die formelverarbeitenden Programme (vgl. Abb. 1) benutzen diese Zahl

für interne Korrektheits-Überprüfungen. Beispiele für die eingeführte Notation sind in den Gleichungen (16) und (17) angegeben, wobei P_1 aus Gl. (15) übernommen wurde.

$$\text{expansion}(\,\Phi^{ab}_{AB}\,,\,P_1\,,\,4\,) \;=\; \Phi^{ab}_{AB} - \Phi^{ab}_{BA} - \Phi^{ba}_{AB} + \Phi^{ba}_{BA} \qquad (16)$$

$$\text{expansion}(\,\Phi^{ab}_{A\underline{B}}\,,\,P_1\,,\,1\,) \;=\; \Phi^{ab}_{A\underline{B}} \qquad (17)$$

III. Anforderungen

Die Anforderungen, die zur Eliminierung von linear abhängigen CI - Koeffizienten führen, werden weiter unten im Zusammenhang mit Spin-Eigenfunktionen erörtert.

Wünschenswerte Eigenschaften der Ergebnisse von Näherungsrechnungen sind durch die Eigenschaften der Resultate von vollständigen CI - Rechnungen festgelegt. Wir sind in der Lage, zwischen mehreren Klassen und Unterklassen von Eigenschaften zu unterscheiden.

Wesentliche Eigenschaften der Energie einer vollständigen CI sind gegeben durch

1.1. die korrekte Abhängigkeit der Energie von der Anzahl der Teilchen ("size-consistency") [10, 11, 15],

1.2. die Invarianz in bezug auf unitäre Transformationen zwischen den (orthogonalen) Orbitalen,

1.3. den glatten Verlauf von elektronischen Energie-Kurven bei kleinen Veränderungen der Matrixelemente, z.B. bei kleinen Änderungen in den Kernabständen, und

1.4. die Energie der vollständigen CI ist die beste variationsmäßige Energie, die sich aus einem vorgegebenen Satz von Orbitalen ermitteln läßt.

Für die Wellenfunktion der vollständigen CI finden wir zusätzlich

2.1. eine einheitliche Behandlung der Komponenten (Slater-Determinanten oder Konfigurationsfunktionen) innerhalb der Stationaritätsbedingungen (Gln. (1), (2)),

2.2. die Gegenwart des Pauli-Prinzips und

2.3. das Vorhandensein der Spin-Eigenfunktions-Eigenschaft (für nicht-relativistische Systeme).

Da das Variationsprinzip nur für die Energie definiert ist, sind die zuoberst aufgeführten Eigenschaften wichtiger als die unten angegebenen Eigenschaften.

Wir stehen nun der Aufgabe gegenüber, computer-ausgerichtete Anforderungen in der Art zu formulieren, daß die letztendlich erhaltenen Näherungen (vgl. Abb. 1) zu Rechenergebnissen führen, die zumindest einige der oben aufgelisteten Eigenschaften besitzen.

1.1. Die Forderung nach korrekter Abhängigkeit von der Teilchenzahl. Es ist recht einfach, eine mathematische Anforderung zu finden, die zu teilchenzahl-konsistenten Modellen führt. Das einzige, was wir benötigen, ist eine Definition für nicht-verknüpfte ("unlinked") Glieder. Nicht-verknüpfte Glieder sind indizierte Teile eines Produkts, die keinen Index gemeinsam haben. Ein Beispiel ist in Gleichung (18) angegeben.

$$\langle \Phi_\emptyset | H | \Phi_{CD}^{cd} \rangle \cdot c_{AB}^{ab} \cdot c_{CD}^{cd} = (\langle \Phi_\emptyset | H | \Phi_{CD}^{cd} \rangle \cdot c_{CD}^{cd}) \cdot (c_{AB}^{ab}) \qquad (18)$$

Für die in dieser Arbeit behandelten Probleme ist Teilchenzahl-Konsistenz garantiert, wenn die nicht-verknüpften Glieder in allen Stationaritätsbedingungen verschwinden, d.h. auf der rechten Seite der Gleichungen vom Typ (1) .

1.2. Die Forderung nach unitärer Invarianz.
Wie im vorangegangenen Kapitel erwähnt, kann unitäre Invarianz für die beiden Untermengen von Orbitalen erreicht werden, die durch die abgeschlossenschalige Referenz-Determinante festgelegt

sind (also für die besetzten und für die unbesetzten Orbitale). In bezug auf diese beiden Untermengen ist eine Methode unitär invariant, wenn in jeder Stationaritätsbedingung, d.h. in den Gleichungen (1) , sich alle additiven Glieder auf der rechten Seite auf die gleiche Weise transformieren, wie dies durch die Indizes des jeweiligen Gliedes auf der linken Seite der Gleichungen angedeutet wird.

Ein Beispiel für unitäre Invarianz wird durch eine CI gelie, fert, die sich allein auf Doppelanregungen beschränkt ("CI-D") . In diesem Fall haben die Stationaritätsbedingungen die Struktur der Gleichung (19) , wobei sich die Gesamtenergie E auf die gleiche Weise transformiert wie die Einheit (vgl. Gl. (1Ø)) .

$$f^{ab}_{AB} = \langle \Phi^{ab}_{AB} | H | \Phi_{ø} \rangle + \Sigma \langle \Phi^{ab}_{AB} | H | \Phi^{cd}_{CD} \rangle \cdot c^{cd}_{CD}$$

$$+ (1/4) \cdot \Sigma \langle \Phi^{ab}_{AB} | H | \Phi^{cd}_{\underline{CD}} \rangle \cdot c^{cd}_{\underline{CD}}$$

$$+ (1/4) \cdot \Sigma \langle \Phi^{ab}_{AB} | H | \Phi^{cd}_{\underline{CD}} \rangle \cdot c^{cd}_{\underline{CD}} - E \cdot c^{ab}_{AB} \qquad (19)$$

1.3. Mathematische Stabilität.

Wenn wir die Stationaritätsbedingungen (Gln. (1) , (2)) mit dem Ausdruck für die elektronische Energie (Gl. (1Ø)) koppeln, so sind die entstehenden Gleichungen in bezug auf die CI - Koeffizienten nicht mehr linear. Folglich ist die Einführung von Näherungen für die 3-fach und 4-fach - Anregungen mit einem Verlust an mathematischer Stabilität verbunden. Die am

häufigsten auftretenden Instabilitäten können mit Hilfe der einfach gearteten Gleichung (2Ø) simuliert werden, in der der Faktor A_2 einen positiven Wert aufweist.

$$Ø = A_Ø + A_1 \cdot c + A_2 \cdot A_Ø \cdot c \cdot c \qquad (2Ø)$$

Jenseits eines bestimmten Wertes A_{max} für $abs(A_Ø)$ existieren für den Koeffizienten c in Gl. (2Ø) keine reellen Lösungen mehr. Nähert man sich A_{max} von kleinen Werten für $abs(A_Ø)$, so bleiben die Lösungen c_s für den Koeffizienten c endlich, aber die erste Ableitung von c_s bezüglich $A_Ø$ strebt gegen unendlich.

Zum Beispiel fand der Autor dieses Verhalten bei einem leicht modifizierten CEPA-2-Programm [12], als Rechnungen für Moleküle mit dissoziierenden chemischen Bindungen durchgeführt wurden. Die Änderungen, die an diesem CEPA-Programm zuvor vorgenommen wurden, waren von der Art, daß fast alle Näherungen, außer der CEPA-Näherung selbst, entfernt wurden. Insbesondere die störungsmäßige Berechnung natürlicher Orbitale wurde durch eine selbst-konsistente Berechnung natürlicher Orbitale ersetzt, die methodisch dem Vorschlag von R. Ahlrichs und F. Driessler [13] ähnelt, die aber auf offenschalige Rümpfe erweitert wurde. Weiterhin wurden Orbitale für die Konstruktion der abgeschlossenschaligen Referenz-Determinante eingesetzt, die mit Hilfe eines früher entwickelten MCSCF-Programms [14] ermittelt wurden, eine Änderung, die die Beiträge von Einfachanregungen verminderte.

Mit diesen Änderungen blieben die CEPA-2-Ergebnisse bei einigen dissoziierenden Einfachbindungen stabil, während Rechnungen für Moleküle mit dissoziierenden Mehrfachbindungen jenseits einer bestimmten Grenze für die interatomaren Abstände noch immer undurchführbar blieben.

Ein Beispiel für die untersuchten Mehrfachbindungs-Systeme ist das Stickstoffmolekül. Es wurde festgestellt, daß stabile Ergebnisse sogar für dissoziierten Stickstoff erhalten werden können, aber nur, wenn man die CEPA-Näherung als solche modifiziert. Diese zusätzliche Änderung war in ihrer ersten Version so spezifisch auf das hochsymmetrische Stickstoffmolekül zugeschnitten, daß eine einfache Verallgemeinerung dieser Veränderung mit dem Ziel, auch andere Systeme zu erfassen, nicht möglich war.

Dessenungeachtet stellt das dissoziierte Stickstoffmolekül einen guten Test für die mathematische Stabilität einer Näherungsmethode dar.

Die mathematische Formulierung von Anforderungen, die sich aus den Untersuchungen am dissoziierten Stickstoffmolekül ergaben, wird weiter unten im Zusammenhang mit "exakten Lösungen" erörtert.

Es erscheint unmöglich, einfach geartete Anforderungen zu ermitteln, die die mathematische Stabilität einer Näherung für alle Arten von chemischen Systemen garantieren würden.

1.4. Exakte Lösungen.

Näherungsrechnungen sollten bei einigen ausgewählten Systemen zum gleichen Ergebnis wie die vollständige CI führen (d.h. zur "exakten Lösung"). Die Systeme der Wahl sollten insbesondere das asymptotische Verhalten der Näherungen testen, denn ein falsches asymptotisches Verhalten hat einen beträchtlichen Einfluß auf berechnete Energiedifferenzen, die ja oft von größerer Bedeutung sind als die Energien selbst, zumindest bei typischen Problemen der Chemie.

1.4.1. Ein einzelnes Zweielektronensystem (z.B. ein Heliumatom, He).

Die einwandfreie Beschreibung eines einzelnen Zweielektronensystems ist eine Voraussetzung für die Berechnung zuverlässiger Reaktionsenergien in den Fällen, wo mindestens ein Zweielektronensystem beteiligt ist.

Die mathematische Formulierung der Anforderung. Wenn nur ein einziges doppelt besetztes Orbital (d.h. nur ein einziger Loch-Index) existiert, dann müssen alle Beiträge von 3-fach und 4-fach - Anregungen fortfallen.

1.4.2. Eine beliebige Anzahl von nicht-wechselwirkenden und zudem identischen Zweielektronensystemen (z.B. mehrere nicht-wechselwirkende Heliumatome, $(He)_n$).

Dieses System ist ein Modell für räumlich voneinander getrennte, lokalisierte Elektronenpaare innerhalb größerer Moleküle.

Die mathematische Formulierung der Anforderung. Mit lokalisierten besetzten Orbitalen K, L und nicht-wechselwirkenden Zweielektronensystemen erhalten wir für die Austauschintegrale und die CI-Koeffizienten die Beziehungen (21) und (22).

$$\langle a\cdot K \mid b\cdot L\rangle = \langle a\cdot K \mid b\cdot K\rangle \cdot \delta_{KL} \qquad (21)$$

$$c_{KL}^{ab} = c_{KK}^{ab} \cdot \delta_{KL} \qquad (22)$$

Weiterhin führt die Summe über die virtuellen Orbitale a, b zu einem Energiebeitrag $e_{KK,KK}$ (Gl. (23)). Für identische Systeme ist dieser Energiebeitrag unabhängig vom ausgewählten besetzten Orbital K und somit eine Konstante $e_{\varnothing}$ (Gl. (24)).

$$e_{KK,KK} = \sum_{a,b} \langle \Phi_{\varnothing} \mid H \mid \Phi_{KK}^{ab}\rangle \cdot c_{KK}^{ab} \qquad (23)$$

$$e_{\varnothing} = e_{KK,KK} \qquad (24)$$

Wenn wir nicht nur die besetzten Orbitale, sondern auch die unbesetzten Orbitale lokalisieren (was mit Hilfe der kleinen Buchstaben k, l angedeutet ist), so finden wir für die Integrale und die CI-Koeffizienten die zusätzlichen Beziehungen (25) und (26).

$$\langle k\cdot K \mid l\cdot K\rangle = \langle k\cdot K \mid k\cdot K\rangle \cdot \delta_{kl} \qquad (25)$$

$$c_{KK}^{kl} = c_{KK}^{kk} \cdot \delta_{kl} \qquad (26)$$

Nach der Eliminierung der nicht-verknüpften Glieder aus den Stationaritätsbedingungen (vgl. Anforderung 1.1.) in Kombination mit der Anwendung der hier angegebenen Beziehungen (Gln. (21) bis (24) oder (21) bis (26)) ist die korrekte Beschreibung von nicht-wechselwirkenden identischen Zweielektronensystemen mit der Anforderung verbunden, daß alle näherungsweisen Beiträge von 3-fach und 4-fach - Anregungen fortfallen müssen.

1.4.3. Eine dissoziierte symmetrische Dreifachbindung (z.B. ein dissoziiertes Stickstoffmolekül).

Das einwandfreie asymptotische Verhalten in bezug auf die Dissoziation chemischer Bindungen hat einen bedeutsamen Einfluß auf die höheren Ableitungen der Energie am Gleichgewichtsabstand. Dies ist von SCF - Kraftkonstanten her bestens bekannt.

Die mathematische Formulierung der Anforderung. Wir beschränken uns auf die drei bindenden Orbitale X, Y, Z und die entsprechenden antibindenden Orbitale x, y, z. Die hohe Symmetrie schließt die meisten Doppelanregungen sogar schon für endliche Kernabstände von einer Beteiligung aus. Daher treten für endliche Abstände nur vier Typen von unabhängigen CI - Koeffizienten auf. Die Dissoziation der Dreifachbindung wird von einer weiteren Erhöhung der Symmetrie begleitet. Die Werte der interessierenden CI - Koeffizienten sind dann durch die Symmetrie festgelegt. Diese Werte sind in den Gleichungen (27) bis (3Ø) aufgeführt (Normierung $c_{\emptyset} = 1$).

$$c^{xx}_{XX} = -1 \qquad (27)$$

$$c^{xy}_{XY} = -1/3 \qquad (28)$$

$$c^{yx}_{XY} = -2/3 \qquad (29)$$

$$c^{yy}_{XX} = \emptyset \qquad (3\emptyset)$$

Innerhalb des begrenzten Hilbert-Raumes, wie er oben definiert wurde, führt die dissoziierte Dreifachbindung nur zu zwei voneinander unabhängigen elektronischen Wechselwirkungsintegralen ($\langle x\cdot x \mid y\cdot y\rangle$ und $\langle x\cdot y \mid x\cdot y\rangle$). Alle anderen Integrale können jeweils als eine Linearkombination dieser beiden Integrale ausgedrückt werden (vgl. z.B. die Gln. (31) und (32)).

$$\langle x\cdot x \mid x\cdot x\rangle = \langle x\cdot x \mid y\cdot y\rangle + 2\cdot\langle x\cdot y \mid x\cdot y\rangle \qquad (31)$$

$$\langle x\cdot X \mid y\cdot Y\rangle = \langle x\cdot x \mid y\cdot y\rangle \qquad (32)$$

Eine einwandfreie Beschreibung von dissoziierten Dreifachbindungen erfordert nun, daß alle Wechselwirkungsfunktionen f_I (vgl. Gl. (1)) zu null werden, insbesondere die Werte jener Wechselwirkungen, die nicht automatisch aufgrund der Symmetrie $D_{\infty h}$ verschwinden (Gln. (33) bis (36)).

$$\emptyset = f^{xx}_{XX} \qquad (33)$$

$$\emptyset = f^{xy}_{XY} \qquad (34)$$

$$\emptyset = f^{yx}_{XY} \qquad (35)$$

$$\emptyset = f^{yy}_{XX} \qquad (36)$$

Weiterhin erlaubt die hohe Symmetrie keine Beiträge von 3-fach - Anregungen.

Und schließlich unterscheiden sich die Werte der CI - Koeffizienten für 4-fach - Anregungen nur im Vorzeichen von den entsprechenden Koeffizienten für Doppelanregungen (Gln. (37) bis (4Ø)).

$$c_{ZZXX}^{zzxx} = +1 \qquad (37)$$

$$c_{ZZXY}^{zzxy} = +1/3 \qquad (38)$$

$$c_{ZZXY}^{zzyx} = +2/3 \qquad (39)$$

$$c_{ZZXX}^{zzyy} = Ø \qquad (4Ø)$$

2.1. Die einheitliche Behandlung der Komponenten.

Näherungen sollten allein für die Gesamtwellenfunktion Ψ (vgl. Gl. (7)) eingeführt werden.

Die alternative Möglichkeit, die mit weit größeren Unsicherheiten verbunden ist, besteht in der Einführung von Näherungen für Integrale und Koeffizienten in der Weise, daß diese Näherungen von der jeweils betrachteten Stationaritätsbedingung abhängig sind.

2.2. Das Pauli-Prinzip.

Die mathematischen Anforderungen, die im Zusammenhang mit dem Pauli-Prinzip benötigt werden, lassen sich auf einfache Art mit Hilfe von Permutations-Operatoren in Verbindung mit den geforderten Eigenwerten formulieren, wie dies im voranstehenden Kapitel (vgl. Gl. (15)) beschrieben wurde.

Wieder verhalten sich CI-Koeffizienten in der gleichen Weise wie die zugehörigen Determinanten (vgl. Gln. (12) und (14)).

2.3. Spin-Eigenfunktionen.

Im ersten Schritt werden Spin-Eigenfunktionen für verschiedene Typen von Orbital-Besetzungen konstruiert, und die Eliminierung von unerwünschten Spinkomponenten führt hier zu linearen Beziehungen zwischen den CI-Koeffizienten. Dies wird im nächsten Kapitel behandelt.

Anschließend werden diese linearen Beziehungen zwischen den CI-Koeffizienten als mathematische Anforderungen benutzt, um unerwünschte Spinkomponenten aus Näherungsausdrücken für CI-Koeffizienten zu entfernen.

Wenn wir eine einzelne abgeschlossenschalige Referenz-Determinante (Spin $S = \emptyset$) verwenden, so erfordern Näherungen für 3-fach und 4-fach-Anregungen die Eliminierung von

2.3.1. ($S = 1$)-Komponenten,

2.3.2. ($S = 2$)-Komponenten,

2.3.3. ($S = 3$)-Komponenten und

2.3.4. ($S = 4$)-Komponenten.

Integrale von (S = 3) - Komponenten und von (S = 4) - Komponenten mit Determinanten, die Doppelanregungen zuzurechnen sind, verschwinden automatisch. Folglich haben diese Komponenten zumindest im Prinzip keinen Einfluß auf die elektronische Energie (vgl. Gl. (1Ø)).

IV. Linear abhängige CI - Koeffizienten

Wenn wir Slater-Determinanten einsetzen, so führt die Eliminierung unerwünschter Spinkomponenten zu linearen Beziehungen zwischen den CI - Koeffizienten.

Im Falle von Doppelanregungen mit vier unterschiedlichen Indizes finden wir sechs Determinanten, die zwei (S = Ø) - Spin-Eigenfunktionen (Gln. (43) und (44), vgl. Lit.[12]), drei (S = 1) - Spin-Eigenfunktionen und eine (S = 2) - Spin-Eigenfunktion (Gl. (45)) erzeugen.

Ein möglicher Weg, die Spin-Eigenfunktionen zu konstruieren, besteht darin, zunächst die Struktur und das Vorzeichen ausgewählter Matrixelemente festzulegen (wie in den Gln. (41) und (42)).

$$\langle \Phi_\emptyset \,|\, H \,|\, {}^{s}\chi^{ab}_{AB} \rangle = \langle a\cdot A \,|\, b\cdot B \rangle + \langle b\cdot A \,|\, a\cdot B \rangle \qquad (41)$$

$$\langle \Phi_\emptyset \,|\, H \,|\, {}^{t}\chi^{ab}_{AB} \rangle = \mathrm{sqrt}(3)\cdot(\langle a\cdot A \,|\, b\cdot B \rangle - \langle b\cdot A \,|\, a\cdot B \rangle) \qquad (42)$$

$${}^{s}\chi^{ab}_{AB}(S=\emptyset) = (1/2)\cdot(\Phi^{ab}_{AB} + \Phi^{ba}_{BA} + \Phi^{ba}_{AB} + \Phi^{ab}_{BA}) \qquad (43)$$

$${}^{t}\chi^{ab}_{AB}(S=\emptyset) = \mathrm{sqrt}(1/12)\cdot(2\cdot\Phi^{ab}_{A\underline{B}} + 2\cdot\Phi^{ab}_{\underline{A}B} + \Phi^{ab}_{AB} + \Phi^{ba}_{BA} - \Phi^{ba}_{AB} - \Phi^{ab}_{BA}) \qquad (44)$$

$$\chi^{ab}_{AB}(S=2) = \mathrm{sqrt}(1/6)\cdot(\Phi^{ab}_{A\underline{B}} + \Phi^{ab}_{\underline{A}B} - \Phi^{ab}_{AB} - \Phi^{ba}_{BA} + \Phi^{ba}_{AB} + \Phi^{ab}_{BA}) \qquad (45)$$

Jede Linearkombination von Funktionen, die nur die drei oben angegebenen Funktionen (Gln. (43), (44), (45)) enthält, führt zu denselben Beziehungen für

die CI - Koeffizienten (Gln. (46), (47), (48)). Mit anderen Worten, die Eliminierung der (S = 1) - Komponenten verringert die Anzahl der Freiheitsgrade von sechs auf drei. Es muß dabei erwähnt werden, daß die Koeffizienten $c^{ab}_{\underline{AB}}$ und $c^{ba}_{\underline{AB}}$ mit den Koeffizienten c^{ba}_{BA} und c^{ab}_{BA} aufgrund der Definition der Teilchen-Loch-Notation (vgl. Gln. (5), (6)) jeweils voll übereinstimmen.

$$c^{ab}_{\underline{AB}} = c^{ab}_{AB} \qquad (46)$$

$$c^{ba}_{\underline{AB}} = c^{ba}_{AB} \qquad (47)$$

$$c^{ab}_{A\underline{B}} = c^{ab}_{\underline{A}B} \qquad (48)$$

Angeregt von der Struktur der Gleichungen (46), (47), (48), nennen wir die diesbezügliche Eigenschaft der CI - Koeffizienten "Spin-Inversions-Symmetrie". Die Spin-Inversions-Symmetrie tritt stets in den Systemen auf, in denen der z - Komponente des Spins der Wert null zugeordnet ist ($M_S = \emptyset$).

Sofern wir uns auf die (S = Ø) - Funktionen beschränken (Gln. (43), (44)), erhalten wir eine zusätzliche Beziehung (Gl. (49)), d.h. die Eliminierung der (S = 2) - Komponente führt zu einem weiteren linearen Zusammenhang zwischen den CI - Koeffizienten.

$$c^{ab}_{A\underline{B}} = c^{ab}_{AB} - c^{ba}_{AB} \qquad (49)$$

Wenn die betrachteten Loch-Indizes (A, B) und / oder die betrachteten Teilchen-Indizes (a, b) übereinstimmen, so

behalten die Beziehungen zwischen den CI - Koeffizienten (Gln. (46) bis (49)) noch immer ihre Gültigkeit.

Zusammenfassung. Doppelanregungen führen zu sechs Determinanten, zu zwei ($S = \emptyset$) - Spin-Eigenfunktionen und zu 3 plus 1 linearen Beziehungen für die CI - Koeffizienten.

Die verbliebenen Koeffizienten c_{AB}^{ab} und c_{AB}^{ba} sind Elemente derselben quadratischen Matrix, die durch die Loch-Indizes A und B chrakterisiert ist. Weiterhin finden wir nur zwei voneinander unabhängige Stationaritätsbedingungen vor (Gl. (2)), zusammen mit den zugehörigen Wechselwirkungs-funktionen f_{AB}^{ab} und f_{AB}^{ba} (Gl. (1)), die ebenfalls zu einer gemeinsamen quadratischen Matrix gehören.

Die Quadratmatrix-Darstellung für Koeffizienten und Wechsel-wirkungen hat bei Rechnungen mehrere Vorteile im Vergleich zur Dreiecksmatrix-Darstellung, wie sie von W. Meyer vorgeschla-gen wurde [9], sogar bei der Berechnung von Austausch-Operatoren (siehe Anhang A).

Der enge Zusammenhang zwischen den Wechselwirkungen f_{AB}^{ab} und f_{AB}^{ba} legt eine Ergänzung für das iterative Berechnungs-verfahren (vgl. Gln. (3) , (4)) nahe. Diese Erweiterung, die in Gl. (5Ø) und in Gl. (51) vorgestellt wird, bedeutet einen weiteren Schritt in Richtung auf das Newton-Verfahren.

$$\emptyset = f^{ab}_{AB} + \Delta c^{ab}_{AB} \cdot (\partial f^{ab}_{AB} / \partial c^{ab}_{AB}) + \Delta c^{ba}_{AB} \cdot (1 - \delta_{ab}) \cdot (\partial f^{ab}_{AB} / \partial c^{ba}_{AB}) \qquad (5Ø)$$

$$\emptyset = f^{ba}_{AB} + \Delta c^{ba}_{AB} \cdot (\partial f^{ba}_{AB} / \partial c^{ba}_{AB}) + \Delta c^{ab}_{AB} \cdot (1 - \delta_{ab}) \cdot (\partial f^{ba}_{AB} / \partial c^{ab}_{AB}) \qquad (51)$$

Für weitere Einzelheiten wird auf Anhang B verwiesen.

Wenden wir uns den 3-fach-Anregungen zu, so finden wir 2Ø Determinanten und 5 (S = Ø)-Spin-Eigenfunktionen. Folglich erhalten wir 5 linear unabhängige CI-Koeffizienten und 1Ø plus 5 lineare Beziehungen zwischen den zwanzig CI-Koeffizienten.

Ein Beispiel für eine 3-fach-Anregung ist in Gl. (52) angegeben, wobei die alternierende Anordnung von Spins auch für die rechte Seite der Gleichung vorausgesetzt wurde. Die Spin-Inversions-Symmetrie führt zu zehn einfach gearteten Gleichungen. Eine dieser Gleichungen ist Gl. (53). Auch hier ist der Koeffizient $c^{abc}_{\underline{AB}\underline{C}}$, bedingt durch die Definition der Teilchen-Loch-Notation (vgl. Gln. (5), (6) und (52)), identisch mit den Koeffizienten $c^{bac}_{BA\underline{C}}$ und $c^{bca}_{BC\underline{A}}$.

$$\Phi^{abc}_{ABC} = | \; a \; A \; B \; b \; c \; \underline{C} \; D \; D \; | \qquad (52)$$

$$c^{abc}_{\underline{AB}\underline{C}} = c^{abc}_{ABC} \qquad (53)$$

Die fünf verbleibenden linearen Beziehungen werden in den Gleichungen (56) bis (6Ø) aufgeführt, wobei die notwendigen

Abkürzungen in (54) und (55) definiert sind.

$$c_1 = c^{abc}_{ABC} \quad , \quad c_2 = c^{cab}_{ABC} \quad , \quad c_3 = c^{bca}_{ABC} \tag{54}$$

$$c_4 = c^{abc}_{CAB} \quad , \quad c_5 = c^{cab}_{CAB} \tag{55}$$

$$c^{bca}_{CAB} = c_1 + c_2 + c_3 - c_4 - c_5 \tag{56}$$

$$c^{abc}_{BCA} = c_2 + c_3 - c_4 \tag{57}$$

$$c^{cab}_{BCA} = c_1 + c_3 - c_5 \tag{58}$$

$$c^{bca}_{BCA} = c_4 + c_5 - c_3 \tag{59}$$

$$c^{abc}_{\underline{A}BC} = c_1 + c_2 + c_3 \tag{60}$$

Schließlich wenden wir uns 4-fach-Anregungen zu, die zu 70 Determinanten, 14 ($S = 0$)-Spin-Eigenfunktionen und 35 plus 21 linearen Beziehungen zwischen den CI-Koeffizienten führen. Diese Linearkombinationen werden hier nicht explizit aufgeführt.

Der Aufwand, der notwendig ist, um die linearen Beziehungen zu ermitteln, wächst mit der Anzahl der Determinanten steil an, d.h. mit der Anzahl der Freiheitsgrade (vgl. Abb. 1). Daher erwies sich zumindest in Falle von 4-fach-Anregungen das Rechenprogramm, das zu diesem Zweck geschrieben wurde, als sehr hilfreich.

V. 4-fach - Anregungen

Wenn wir die Beiträge von 3-fach und 4-fach - Anregungen mit Hilfe von Näherungen beschreiben wollen, so können wir uns auf einen einzigen Typ von Stationaritätsbedingungen (Gl. (2)) und Wechselwirkungsfunktionen (Gl. (1)) beschränken, wie dies im voranstehenden Kapitel beschrieben ist.

Bevor wir den Einfluß von 4-fach - Anregungen erörtern, werden wir zunächst die Wechselwirkungen f_{AB}^{ab} in voller Ausführlichkeit und ohne Näherungen niederschreiben (Gl. (62)), wobei $\Gamma(3)_{AB}^{ab}$ den Beitrag von 3-fach - Anregungen und $\Gamma(4)_{AB}^{ab}$ den Beitrag von 4-fach - Anregungen bezeichnet. Der Ausdruck für $\Gamma(4)_{AB}^{ab}$ ist in Gl. (63) ebenfalls ohne Näherungen aufgeführt (vergleiche mit Gl. (7), d.h. mit der Definition der Gesamtwellenfunktion). Die Referenz-Energie $E_\emptyset$ ist in Gl. (61) definiert, und die Gesamtenergie (Gl. (1Ø)) ist in Gl. (62) explizit berücksichtigt worden.

$$E_\emptyset = \langle \Phi_\emptyset | H | \Phi_\emptyset \rangle \qquad (61)$$

$$\begin{aligned} f_{AB}^{ab} = {} & \langle \Phi_{AB}^{ab} | H | \Phi_\emptyset \rangle + \Sigma \langle \Phi_{AB}^{ab} | H | \Phi_{CD}^{cd} \rangle \cdot c_{CD}^{cd} \\ & + (1/4) \cdot \Sigma \langle \Phi_{AB}^{ab} | H | \Phi_{\underline{CD}}^{cd} \rangle \cdot c_{\underline{CD}}^{cd} + (1/4) \cdot \Sigma \langle \Phi_{\underline{AB}}^{ab} | H | \Phi_{\underline{CD}}^{cd} \rangle \cdot c_{\underline{CD}}^{cd} \\ & - E_\emptyset \cdot c_{AB}^{ab} - \Sigma \langle \Phi_\emptyset | H | \Phi_{CD}^{cd} \rangle \cdot c_{CD}^{cd} \cdot c_{AB}^{ab} \\ & - (1/4) \cdot \Sigma \langle \Phi_\emptyset | H | \Phi_{\underline{CD}}^{cd} \rangle \cdot c_{\underline{CD}}^{cd} \cdot c_{AB}^{ab} - (1/4) \cdot \Sigma \langle \Phi_\emptyset | H | \Phi_{\underline{CD}}^{cd} \rangle \cdot c_{\underline{CD}}^{cd} \cdot c_{AB}^{ab} \\ & + \Gamma(3)_{AB}^{ab} + \Gamma(4)_{AB}^{ab} \end{aligned} \qquad (62)$$

$$\Gamma(4)^{ab}_{AB} = \Sigma \langle \Phi_\varnothing | H | \Phi^{cd}_{CD} \rangle \cdot c^{abcd}_{ABCD}$$

$$+ (1/4) \cdot \Sigma \langle \Phi_\varnothing | H | \Phi^{cd}_{\underline{CD}} \rangle \cdot c^{abcd}_{ABC\underline{D}} + (1/4) \cdot \Sigma \langle \Phi_\varnothing | H | \Phi^{cd}_{\underline{CD}} \rangle \cdot c^{abcd}_{AB\underline{CD}} \qquad (63)$$

Es ist offensichtlich, daß die Funktion f^{ab}_{AB} nicht-verknüpfte Glieder enthält. Wenn wir Näherungen einführen, so müssen diese nicht-verknüpften Glieder eliminiert werden, um sicher sein zu können, daß wir der Anforderung 1.1. (Teilchenzahl-Konsistenz) genügen. Die allereinfachste Näherung, die die nicht-verknüpften Glieder entfernt und damit Teilchenzahl-Konsistenz garantiert, ist in Gl. (64) angegeben, und diese Näherung wird üblicherweise CEPA-Ø - Näherung genannt [15, 16].

$$\Gamma(3)^{ab}_{AB} + \Gamma(4)^{ab}_{AB} = \Sigma \langle \Phi_\varnothing | H | \Phi^{cd}_{CD} \rangle \cdot c^{ab}_{AB} \cdot c^{cd}_{CD}$$

$$+ (1/4) \cdot \Sigma \langle \Phi_\varnothing | H | \Phi^{cd}_{\underline{CD}} \rangle \cdot c^{ab}_{AB} \cdot c^{cd}_{\underline{CD}}$$

$$+ (1/4) \cdot \Sigma \langle \Phi_\varnothing | H | \Phi^{cd}_{\underline{CD}} \rangle \cdot c^{ab}_{AB} \cdot c^{cd}_{\underline{CD}} \qquad (64)$$

Die linke Seite der Gleichung (64) deutet an, daß einige Beiträge der CEPA-Ø - Näherung nicht aus 4-fach - Anregungen hergeleitet werden können, sondern vielmehr Gliedern ähneln, die in Näherungen für 3-fach - Anregungen auftreten (wobei hier auf das entsprechende Kapitel verwiesen wird).

Aufgrund der Definition der Teilchen-Loch-Notation (Gln. (5), (6) und (52)) ist der Koeffizient c^{abcd}_{ABCD} identisch mit c^{adcb}_{ADCB}, c^{cbad}_{CBAD} und mehreren anderen Darstellungen. Daher hat die Näherung (64) den Nachteil, daß für denselben Koeffizienten in verschiedenen Stationaritätsbedingungen unterschiedliche Näherungen verwendet werden (vgl. Anforderung 2.1.).

Wenn wir eine 4-fach-Anregung als das Ergebnis zweier aufeinanderfolgender Doppelanregungen interpretieren, und wenn wir alle aufeinanderfolgenden Doppelanregungen in Betracht ziehen, die zu derselben 4-fach-Anregung führen, so gelangen wir zur CPMET-Näherung [17, 18, 19, 20, 11] (eine sehr kompakte Formulierung für CPMET ist in Lit. [16] angegeben).

Die CPMET-Näherung vernachlässigt 3-fach-Anregungen (Gl. (65)). In bezug auf 4-fach-Anregungen liefert die CPMET-Näherung einen Ausdruck für die Koeffizienten c^{abcd}_{ABCD}, der unabhängig von der Auswahl irgendeiner Stationaritätsbedingung ist. Im Anschluß an die Eliminierung von linear abhängigen CI-Koeffizienten (Gl. (66), vgl. Gl. (49)) erhalten wir den Ausdruck, der in Gl. (67) aufgeführt ist.

$$\Gamma(3)^{ab}_{AB} = \emptyset \qquad (65)$$

$$c^{ac}_{\underline{AC}} \cdot c^{bd}_{\underline{BD}} = (c^{ac}_{AC} - c^{ca}_{AC}) \cdot (c^{bd}_{BD} - c^{db}_{BD}) \qquad (66)$$

$$\begin{aligned} c^{abcd}_{ABCD} = {} & + c^{ab}_{AB} \cdot c^{cd}_{CD} - c^{cb}_{AB} \cdot c^{ad}_{CD} - c^{ad}_{AB} \cdot c^{cb}_{CD} + c^{cd}_{AB} \cdot c^{ab}_{CD} \\ & - c^{ab}_{CB} \cdot c^{cd}_{AD} + c^{cb}_{CB} \cdot c^{ad}_{AD} + c^{ad}_{CB} \cdot c^{cb}_{AD} - c^{cd}_{CB} \cdot c^{ab}_{AD} \\ & + c^{ac}_{AC} \cdot c^{bd}_{BD} - c^{ca}_{AC} \cdot c^{bd}_{BD} - c^{ac}_{AC} \cdot c^{db}_{BD} + c^{ca}_{AC} \cdot c^{db}_{BD} \end{aligned} \qquad (67)$$

Ähnliche Ausdrücke werden für die Koeffizienten $c^{abcd}_{AB\underline{C}\underline{D}}$ und $c^{abcd}_{A\underline{B}C\underline{D}}$ (die in Gl. (63) auftraten) erhalten. Wenn wir die Spin-Inversions-Symmetrie voraussetzen (Gl. (68), man vergleiche mit dem voranstehenden Kapitel), so werden diese beiden Typen von Koeffizienten einander äquivalent, denn, bedingt durch die Definition der Teilchen-Loch-Notation (vgl. Gln. (5), (6) und (52)), ist $c^{abcd}_{\underline{A}\underline{B}C\underline{D}}$ identisch mit $c^{bacd}_{BA\underline{C}\underline{D}}$.

$$c^{abcd}_{\underline{A}\underline{B}C\underline{D}} = c^{abcd}_{AB\underline{C}\underline{D}} \qquad (68)$$

Angeregt durch die Struktur der Gleichung (67), benutzen wir nun eine Linearkombination aller denkbaren Produkte von Koeffizienten als versuchsweise Näherung für c^{abcd}_{ABCD} (vgl. Abb. 1). Im Falle von 8 unterschiedlichen Indizes können wir 72 voneinander unabhängige Produkte aus den Koeffizienten von Doppelanregungen konstruieren. Die Anzahl der Faktoren (d.h. die Anzahl der Freiheitsgrade) ist dementsprechend gleich 72. Die gleiche versuchsweise Formel wird benutzt, um eine Näherung für die Koeffizienten $c^{abcd}_{AB\underline{C}\underline{D}}$ herzuleiten, und ebenso (aus Gründen der Vollständigkeit) auch für Koeffizienten vom Typ $c^{abcd}_{\underline{A}\underline{B}\underline{C}\underline{D}}$. Um die Anzahl der Parameter (d.h. die Anzahl der Freiheitsgrade) zu verringern, setzen wir die Existenz der Spin-Inversions-Symmetrie voraus (die zur Anforderung 2.3. gehört), und wir berücksichtigen die Anforderung 2.2. (d.h. das Pauli-Prinzip). Das resultierende Zwischenergebnis mit nur noch 7 plus 3 plus 1 verbliebenen Parametern ist in den Gleichungen (69) bis (85) aufgeführt.

$$c^{abcd}_{ABCD} = \lambda_1 \cdot L_1 + \lambda_2 \cdot L_2 + \lambda_3 \cdot L_3 + \lambda_4 \cdot L_4 + \lambda_5 \cdot L_5 + \lambda_6 \cdot L_6 + \lambda_7 \cdot L_7 \quad (69)$$

$$L_1 = \text{expansion}(c^{ab}_{AB} \cdot c^{cd}_{CD} , P_L , 8) \quad (70)$$

$$L_2 = \text{expansion}(c^{ac}_{AC} \cdot c^{bd}_{BD} , P_L , 4) \quad (71)$$

$$L_3 = \text{expansion}(c^{ba}_{AB} \cdot c^{dc}_{CD} , P_L , 8) \quad (72)$$

$$L_4 = \text{expansion}(c^{bd}_{AC} \cdot c^{ac}_{BD} , P_L , 4) \quad (73)$$

$$L_5 = \text{expansion}(c^{ba}_{AB} \cdot c^{cd}_{CD} , P_L , 16) \quad (74)$$

$$L_6 = \text{expansion}(c^{ab}_{AC} \cdot c^{cd}_{BD} , P_L , 16) \quad (75)$$

$$L_7 = \text{expansion}(c^{ac}_{AB} \cdot c^{bd}_{CD} , P_L , 16) \quad (76)$$

$$P_L = \left[-A \leftrightarrow C , -B \leftrightarrow D , -a \leftrightarrow c , -b \leftrightarrow d \right] \quad (77)$$

$$c^{abcd}_{ABCD} = \mu_1 \cdot M_1 + \mu_2 \cdot M_2 + \mu_3 \cdot M_3 \quad (78)$$

$$M_1 = \text{expansion}(c^{ab}_{AB} \cdot c^{cd}_{CD} , P_M , 18) \quad (79)$$

$$M_2 = \text{expansion}(c^{ba}_{AB} \cdot c^{cd}_{CD} , P_M , 18) \quad (80)$$

$$M_3 = \text{expansion}(c^{ab}_{AC} \cdot c^{cd}_{BD} , P_M , 36) \quad (81)$$

$$P_M = \left[-A \leftrightarrow C , -A \leftrightarrow D , -C \leftrightarrow D , -a \leftrightarrow c , -a \leftrightarrow d , -c \leftrightarrow d \right] \quad (82)$$

$$c^{abcd}_{\underline{A}\underline{B}\underline{C}\underline{D}} = \nu_1 \cdot N_1 \qquad (83)$$

$$N_1 = \text{expansion}(c^{ab}_{AB} \cdot c^{cd}_{CD} , P_N , 72) \qquad (84)$$

$$P_N = \left[P_M , -B\leftrightarrow A , -B\leftrightarrow C , -B\leftrightarrow D , -b\leftrightarrow a , -b\leftrightarrow c , -b\leftrightarrow d \right] \qquad (85)$$

Mit der Einführung der Teilchenzahl-Konsistenz (Anforderung 1.1.) wird die Anzahl der voneinander unabhängigen Parameter weiter verringert (Gln. (86), (87)).

$$\lambda_1 = 1 , \quad \lambda_3 = \emptyset , \quad \lambda_5 = \emptyset \qquad (86)$$

$$\mu_1 = 1 , \quad \mu_2 = \emptyset \qquad (87)$$

Da wir die Existenz der Spin-Inversions-Symmetrie vorausgesetzt haben, sind die (S = 1) - und die (S = 3) - Spin-Beiträge bereits eliminiert worden (Anforderungen 2.3.1. und 2.3.3.). Nun benutzen wir weitere 2Ø lineare Beziehungen zwischen den CI - Koeffizienten der 4-fach - Anregungen, um die (S = 2) - Komponenten zu entfernen (Anforderung 2.3.2.). Das Ergebnis dieses Prozesses ist in den Gleichungen (88) bis (92) aufgeführt.

$$\lambda_2 = 1 \qquad (88)$$

$$\lambda_4 = 2 \cdot \lambda_6 \qquad (89)$$

$$\lambda_7 = \lambda_6 \qquad (9Ø)$$

$$\mu_3 = -\lambda_6 \qquad (91)$$

$$\nu_1 = 1 \qquad (92)$$

Die mit Hilfe der Gleichungen (62), (63), (65), (68) und (69) bis (85) definierte Näherung enthält nun nur noch einen einzigen Parameter, nämlich λ_6 (vgl. Gln. (86) bis (92)). Die Näherung liefert bereits für ein einzelnes Zweielektronensystem sowie für ein System, bestehend aus nicht-wechselwirkenden Zweielektronensystemen, korrekte Ergebnisse, d.h. die Anforderungen 1.4.1. und 1.4.2. führen zu keinen zusätzlichen Informationen. Desweiteren sind alle Gleichungen bereits unitär invariant (Anforderung 1.2.).

Die verbliebene Forderung nach mathematischer Stabilität (Anforderung 1.3.) wird recht gut durch die Forderung nach einer korrekten Beschreibung dissoziierter Dreifachbindungen (Anforderung 1.4.3.) simuliert. Und schließlich haben wir die (S = 4) - Spin-Komponente bisher noch nicht eliminiert (Anforderung 2.3.4.).

Leider lassen sich die beiden verbliebenen Anforderungen (1.4.3. und 2.3.4.) nicht zugleich erfüllen.

Wenn wir die (S = 4) - Komponente eliminieren, indem wir die letzte der 35 plus 21 linearen Beziehungen zwischen den CI - Koeffizienten verwenden, so nimmt der verbliebene Parameter λ_6 den Wert null an, und wir erhalten die CPMET - Näherung (Gln. (93), (94), (95)), die den Ausgangspunkt für unsere Überlegungen bildete (vgl. Gl. (67)).

$$\lambda_1 = \lambda_2 = +1 \ , \quad \lambda_3 = \lambda_4 = \lambda_5 = \lambda_6 = \lambda_7 = \emptyset \qquad (93)$$

$$\mu_1 = +1 \ , \quad \mu_2 = \mu_3 = \emptyset \qquad (94)$$

$$\nu_1 = +1 \qquad (95)$$

Um die CPMET - Näherung für den Fall einer dissoziierten Dreifachbindung zu testen, nehmen wir die exakten CI - Koeffizienten der Doppelanregungen (Gln. (27) bis (3Ø)) und berechnen damit die CI - Koeffizienten der 4-fach - Anregungen unter Verwendung der CPMET - Näherung. Wir erhalten 5/3 , 5/9 , 1Ø/9 und Ø anstelle von 1 , 1/3 , 2/3 und Ø (vgl. Gln. (37) bis (4Ø)). Bedingt durch die Struktur der Stationaritätsbedingungen (Gl. (62) in Verbindung mit Gl. (2)) verursachen überhöhte Werte für Koeffizienten der 4-fach - Anregungen eine Vergrößerung der Koeffizienten der Doppelanregungen (im Verlauf des iterativen Prozesses), was zu einem weiteren Anwachsen der Koeffizienten der 4-fach - Anregungen führt, und so fort. Folglich wird die CPMET - Energie parallel zum Dissoziationsvorgang dreier chemischer Bindungen instabil und läßt sich schließlich überhaupt nicht mehr ermitteln.

Wir greifen die Gleichungen (86) bis (92) wieder auf, und wir ersetzen jetzt die Eliminierung der (S = 4) - Spin-Komponente (Anforderung 2.3.4.) durch die Forderung nach einer einwandfreien Beschreibung einer dissoziierten, symmetrischen Dreifachbindung (Anforderung 1.4.3.) . Der Parameter λ_6 wird nun

zu -1 berechnet. Die elf Parameter, die im ersten Zwischenergebnis auftraten, haben nun die Werte, die in den Gleichungen (96), (97), (98) angegeben sind.

$$\lambda_1 = \lambda_2 = +1 \;, \quad \lambda_3 = \lambda_5 = \emptyset \;, \quad \lambda_4 = -2 \;, \quad \lambda_6 = \lambda_7 = -1 \qquad (96)$$

$$\mu_1 = \mu_3 = +1 \;, \quad \mu_2 = \emptyset \qquad (97)$$

$$\nu_1 = +1 \qquad (98)$$

Wie bereits in einem voranstehenden Kapitel betont wurde, hat die (S = 4) - Spin-Komponente selbst keinen Einfluß auf die elektronische Energie. Der Unterschied zwischen den beiden Näherungen (Gln. (93), (94), (95) und Gln. (96), (97), (98), man vergleiche mit den Gln. (69) bis (85)) ist vielmehr durch die Tatsache begründet, daß die beiden Näherungen geringfügig unterschiedliche Linearkombinationen der 14 (S = $\emptyset$) - Spin-Eigenfunktionen, die im Falle von 4-fach - Anregungen auftreten, definieren.

Benutzt man den $\exp(\hat{S})$ - Formalismus [21, 17, 2$\emptyset$], so hat das $\hat{S}_4$ - Glied, das in der CPMET - Näherung vernachlässigt wird (Gl. (99)), bei der zweiten Näherung (Gl. (1$\emptyset\emptyset$)) eine Struktur, die der Struktur des Quadrats des $\hat{S}_2$ - Gliedes ähnelt.

$$\exp(\hat{S})\,\Phi_\emptyset = \Phi_\emptyset + \hat{S}_2\,\Phi_\emptyset + \left[\, (1/2)\cdot(\hat{S}_2)^2 \,\right]\Phi_\emptyset + \ldots \qquad (99)$$

$$\exp(\hat{S})\,\Phi_\emptyset = \Phi_\emptyset + \hat{S}_2\,\Phi_\emptyset + \left[\, (1/2)\cdot(\hat{S}_2)^2 + \hat{S}_4 \,\right]\Phi_\emptyset + \ldots \qquad (1\emptyset\emptyset)$$

Im Bereich von Gleichgewichts-Kernabständen erwachsen die Hauptbeiträge für die Stationaritätsbedingungen (Gln. (62), (2)) aus den Gliedern $\lambda_1 \cdot L_1$ (Gln. (69), (70)) und $\mu_1 \cdot M_1$ (Gln. (78), (79)), die die meisten jener Glieder beinhalten, die bereits in der CEPA-Ø - Näherung (Gl. (64)) auftraten. Da λ_1 und μ_1 in den beiden hier behandelten Näherungen dieselben Werte haben ($\lambda_1 = +1$, $\mu_1 = +1$, vgl. Gln. (93) bis (98)), sollten die Energien im Bereich von Gleichgewichtsabständen nahezu übereinstimmen, während die zweite Näherung (Gln. (96), (97), (98)) so zugeschnitten ist, daß im Vergleich zu CPMET bei großen Korrelationsenergien eine verbesserte mathematische Stabilität vorliegt (bedingt durch die Anforderung 1.3. in Verbindung mit der Anforderung 1.4.).

Der einzige größere Nachteil von CPMET und der hier hergeleiteten Näherung ist, daß die Beiträge von Dreifachanregungen völlig vernachlässigt werden (Gl. (65)).

VI. 3-fach - Anregungen

Im allgemeinen sind die Beiträge von Dreifachanregungen ziemlich klein, es sei denn, wir optimieren die Orbitale derart, daß die Beiträge der Dreifachanregungen maximiert werden (siehe z.B. Lit. [22]). Diese Feststellung steht in Übereinstimmung mit Ergebnissen, die von CEPA - Rechnungen herrühren. Denn unterschiedliche CEPA - Methoden (insbesondere CEPA-1 und CEPA-2) [15, 16, 23] unterscheiden sich gerade in jenen Gliedern, die zu einem gewissen Grade Näherungen für die Beiträge der Dreifachanregungen darstellen, und trotzdem sind die berechneten CEPA - Energien in der Nähe von Gleichgewichts-Kernabständen fast identisch [15].

Bedingt durch die geringe Bedeutung, die 3-fach - Anregungen in der Nähe von Gleichgewichts-Kernabständen haben, sind diese Beiträge bisher noch nicht umfassend untersucht worden. Folglich ist die Formulierung einer versuchsweisen Näherung (vgl. Abb. 1) hier nicht so einfach wie im Falle von 4-fach - Anregungen.

Bei einer dissoziierten chemischen Bindung treffen wir auf eine gänzlich andere Situation. Hier sind einige 3-fach - Anregungen ebenso wichtig wie Doppelanregungen. Wenn der Index A das bindende Orbital der dissoziierten Bindung kennzeichnet, und wenn der Index a das entsprechende antibindende Orbital kennzeichnet, so hat die Doppelanregung Φ_{AA}^{aa} (Gl. (1Ø2)) das gleiche Gewicht wie die Referenzfunktion Φ_{σ} (Gl. (1Ø1)),

d.h. die Absolutwerte der entsprechenden CI - Koeffizienten sind gleich (Gl. (1Ø3)), zumindest im Ergebnis der vollständigen CI .

$$\Phi_{\emptyset} = | A A B B D D | \qquad (1Ø1)$$

$$\Phi_{AA}^{aa} = | a a B B D D | \qquad (1Ø2)$$

$$c_{AA}^{aa} = - c_{\emptyset} \qquad (1Ø3)$$

Weiterhin existiert für jede Doppelanregung Φ_{AD}^{cd} (Gl. (1Ø4)), die die Referenzfunktion $\Phi_{\emptyset}$ korreliert, eine Anregung $\Phi_{AA\underline{D}}^{pad}$ (Gl. (1Ø5)), die die Funktion Φ_{AA}^{aa} in genau der gleichen Weise korreliert. Denn aufgrund der Symmetrie der dissoziierten Bindung sind die entsprechenden Integrale gleich (Gln. (1Ø6) , (1Ø7)) ebenso wie die entsprechenden Elektronen-Dichten (Gl. (1Ø8)), und demzufolge sind auch die Absolutwerte der entsprechenden CI - Koeffizienten gleich (Gl. (1Ø9)). Hieraus ergibt sich eine Produktregel (Gl. (11Ø)), die den Produktregeln ähnelt, die im Zusammenhang mit 4-fach - Anregungen benutzt wurden. Wieder führt die Normierung $c_{\emptyset} = 1$ zu einem höheren Grad an Einfachheit (Gl. (111)).

$$\Phi_{AD}^{cd} = | c A B B D d | \qquad (1Ø4)$$

$$\Phi_{AA\underline{D}}^{pad} = | p a B B D d | \qquad (1Ø5)$$

$$\langle \Phi_{\emptyset} | H | \Phi_{AD}^{cd} \rangle = \langle \Phi_{AA}^{aa} | H | \Phi_{AA\underline{D}}^{pad} \rangle \qquad (1Ø6)$$

$$\langle c \cdot A | d \cdot D \rangle = \langle p \cdot a | d \cdot D \rangle \qquad (1Ø7)$$

$$\langle c \cdot A | = \langle p \cdot a | \qquad (1\emptyset8)$$

$$c^{pad}_{AA\underline{D}} = - c^{cd}_{AD} \qquad (1\emptyset9)$$

$$c^{pad}_{AA\underline{D}} = c^{aa}_{AA} \cdot c^{cd}_{AD} / c_{\emptyset} \qquad (11\emptyset)$$

$$c^{pad}_{AA\underline{D}} = c^{aa}_{AA} \cdot c^{cd}_{AD} , \qquad c_{\emptyset} = 1 \qquad (111)$$

Bei diesem Beispiel sind Dreifachanregungen das Ergebnis zweier aufeinanderfolgender Doppelanregungen (von $\Phi_{\emptyset}$ nach Φ^{aa}_{AA} und von Φ^{aa}_{AA} nach $\Phi^{pad}_{AA\underline{D}}$).

Wendet man sich atomaren Basisfunktionen zu, so können sogar einige Einfachanregungen als Ergebnis zweier aufeinanderfolgender Einfachanregungen interpretiert werden. Wenn wir ein s-Orbital auswählen, so gelangt man durch die Einführung einer Knotenfläche zu einem p_x-Orbital (zum Beispiel). Die Einführung einer zusätzlichen Knotenfläche liefert ein d_{xy}-Orbital (zum Beispiel). Dieses Verfahren kann verwendet werden, um Korrelationsorbitale zu erzeugen [24, 25], auch im Falle von Molekülorbitalen.

Daher kann die Gleichung (1Ø8), die für eine dissoziierte Bindung exakt gültig ist, im Bereich von Gleichgewichts-Kernabständen als Näherung verwendet werden. Um die Qualität dieser Näherung zu überprüfen, definieren wir vier

Funktionen, ϕ_s, ϕ_x, ϕ_y, ϕ_{xy} (Gln. (112) bis (115)), die sich nur im Winkelanteil unterscheiden.

Normieren wir die Elektronendichten (!), so berechnet sich die Überlappung der normierten Elektronendichten zu Ø.6831 (Gl. (116)). Folglich stimmen die Elektronendichten näherungsweise miteinander überein, d.h. die Näherung (1Ø8), die in Gl. (117) wiederholt wird, bildet tatsächlich einen recht verläßlichen Ausgangspunkt für weitere Überlegungen.

$$\phi_s = (1 / \mathrm{sqrt}(4\cdot\pi))\cdot R(r) \qquad (112)$$

$$\phi_x = (\mathrm{sqrt}(3) / \mathrm{sqrt}(4\cdot\pi))\cdot \sin(\theta)\cdot\cos(\varphi)\cdot R(r) \qquad (113)$$

$$\phi_y = (\mathrm{sqrt}(3) / \mathrm{sqrt}(4\cdot\pi))\cdot \sin(\theta)\cdot\sin(\varphi)\cdot R(r) \qquad (114)$$

$$\phi_{xy} = (\mathrm{sqrt}(15) / \mathrm{sqrt}(16\cdot\pi))\cdot \sin(\theta)^2\cdot\sin(2\cdot\varphi)\cdot R(r) \qquad (115)$$

$$\frac{\langle \phi_s\cdot\phi_x\cdot\phi_y\cdot\phi_{xy}\rangle}{\mathrm{sqrt}(\langle\phi_s\cdot\phi_x\cdot\phi_s\cdot\phi_x\rangle)\cdot\mathrm{sqrt}(\langle\phi_y\cdot\phi_{xy}\cdot\phi_y\cdot\phi_{xy}\rangle)} = Ø.6831 \qquad (116)$$

$$\langle\phi_x\cdot\phi_s\rangle \approx \langle\phi_{xy}\cdot\phi_y\rangle \qquad (117)$$

Demzufolge erwarten wir, daß jedes besetzte Orbital A, dem zwei verschiedene Korrelationsorbitale a und c zugeordnet werden können, die Ursache für ein weiteres Korrelationsorbital p ist, für das die Beziehung (1Ø8) eine gute Näherung darstellt. Die einzig notwendige Voraussetzung ist hierbei, daß die Anzahl der Basisfunktionen groß genug ist.

Die Gleichung (1Ø8) läßt sich durch die Gleichungen (118) und (119) ergänzen (vgl. Gln. (112) bis (117)), wobei das Orbital p wieder das Ergebnis (das "Produkt") zweier aufeinanderfolgender Anregungen ist.

$$\langle a\cdot A \mid = \langle p\cdot c \mid \qquad (118)$$

$$\langle p\cdot A \mid = \langle a\cdot c \mid \qquad (119)$$

Bei geringen Korrelationsenergien, zum Beispiel im Falle von Gleichgewichts-Kernabständen, kann die Störungstheorie angewendet werden. Die Störungstheorie zweiter Ordnung führt zu CI - Koeffizienten, die in Gl. (12Ø) und in Gl. (121) angegeben sind. Wenn wir die Störungstheorie zweiter Ordnung zweimal hintereinander anwenden, so erhalten wir einen nicht-verschwindenden CI - Koeffizienten für die 3-fach - Anregung $\Phi^{pbd}_{AB\underline{D}}$ (Gl. (122)). Die Beziehungen (1Ø8) und (118) führen zu dem Näherungsausdruck (123) für diesen CI - Koeffizienten.

Wieder kennzeichnen die Indizes, die in den Gleichungen auftreten, das Verhalten der entsprechenden Glieder (Funktionen oder Matrixelemente) in bezug auf unitäre Transformationen.

$$c^{ab}_{AB} = \langle a\cdot A \mid b\cdot B \rangle / (E_{\varnothing} - E^{ab\ ab}_{AB,AB}) \qquad (12Ø)$$

$$c^{cd}_{AD} = \langle c\cdot A \mid d\cdot D \rangle / (E_{\varnothing} - E^{cd\ cd}_{AD,AD}) \qquad (121)$$

$$c^{pbd}_{AB\underline{D}} = c^{ab}_{AB}\cdot\langle a\cdot p \mid d\cdot D \rangle / (E_{\varnothing} - E^{pbd\ pbd}_{AB\underline{D},AB\underline{D}})$$

$$+ c^{cd}_{AD}\cdot\langle c\cdot p \mid b\cdot B \rangle / (E_{\varnothing} - E^{pbd\ pbd}_{AB\underline{D},AB\underline{D}}) \qquad (122)$$

$$c^{pbd}_{AB\underline{D}} = c^{ab}_{AB} \cdot c^{cd}_{AD} \cdot (E_{\emptyset} - E^{cd\ cd}_{AD,AD}) / (E_{\emptyset} - E^{pbd\ pbd}_{AB\underline{D},AB\underline{D}})$$

$$+ c^{ab}_{AB} \cdot c^{cd}_{AD} \cdot (E_{\emptyset} - E^{ab\ ab}_{AB,AB}) / (E_{\emptyset} - E^{pbd\ pbd}_{AB\underline{D},AB\underline{D}}) \qquad (123)$$

Zusätzliche Knoten erhöhen die kinetische Energie der betroffenen Orbitale, während die potentielle Energie weit weniger beeinflußt wird. Ferner sind die drei kartesischen Komponenten der kinetischen Energie in guter Näherung additiv und voneinander unabhängig. Somit dürfen wir annehmen, daß auch die Einelektronenenergien ε_{ii} additiv sind (Gl. (124)).

$$\varepsilon_{pp} - \varepsilon_{AA} = (\varepsilon_{aa} - \varepsilon_{AA}) + (\varepsilon_{cc} - \varepsilon_{AA}) \qquad (124)$$

Schließlich drücken wir die Energiedifferenzen der Slater-Determinanten näherungsweise durch Differenzen von Einelektronenenergien aus [2Ø] (Gln. (125), (126), (127)). Mit diesen Beziehungen geht der Ausdruck (123) für den CI-Koeffizienten der 3-fach-Anregung $\Phi^{pbd}_{AB\underline{D}}$ in ein einfaches Produkt (Gl. (128)) über.

Demzufolge erhalten wir für kleine Korrelationsenergien dasselbe Ergebnis, das wir ermittelten, als wir eine dissoziierte Einfachbindung betrachteten (Gl. (111)).

$$E^{ab\ ab}_{AB,AB} - E_{\emptyset} = (\varepsilon_{aa} - \varepsilon_{AA}) + (\varepsilon_{bb} - \varepsilon_{BB}) \qquad (125)$$

$$E^{cd\ cd}_{AD,AD} - E_{\emptyset} = (\varepsilon_{cc} - \varepsilon_{AA}) + (\varepsilon_{dd} - \varepsilon_{DD}) \qquad (126)$$

$$E^{pbd\ pbd}_{AB\underline{D},AB\underline{D}} - E_{\emptyset} = (\varepsilon_{pp} - \varepsilon_{AA}) + (\varepsilon_{bb} - \varepsilon_{BB}) + (\varepsilon_{dd} - \varepsilon_{DD}) \qquad (127)$$

$$c^{pbd}_{AB\underline{D}} = c^{ab}_{AB} \cdot c^{cd}_{AD} \qquad (128)$$

Wenn wir nun das Integral mitberücksichtigen, das in der Stationaritätsbedingung auftritt (Gln. (62), (2)), und wenn wir zudem die Gleichung (1Ø8) anwenden, so erhalten wir die Näherung (129).

$$\langle \Phi^{ab}_{AB} | H | \Phi^{pbd}_{AB\underline{D}} \rangle \cdot c^{pbd}_{AB\underline{D}} = \langle \Phi_{\emptyset} | H | \Phi^{cd}_{AD} \rangle \cdot c^{ab}_{AB} \cdot c^{cd}_{AD} \qquad (129)$$

Das Glied auf der rechten Seite der Gleichung (129) tritt auch in der CEPA-Ø-Näherung (Gl. (64)) auf ebenso wie in der CEPA-2-Näherung. Daher überrascht es nicht, daß CEPA-2-Rechnungen in Verbindung mit MCSCF-Orbitalen für die jeweilige Referenzdeterminante $\Phi_{\emptyset}$ (vgl. Kapitel III) für einige dissoziierte Einfachbindungen recht zufriedenstellende Beschreibungen liefern. Zum Beispiel führt eine Rechnung für ein dissoziiertes Fluorwasserstoff-Molekül zu $c^{aa}_{AA} = -Ø.9987 \cdot c_{\emptyset}$ (vgl. Gl. (1Ø3)), wobei der atomare Basissatz eine "vierfach zeta plus zwei Polarisationsfunktionen"-Qualität (1Øs6p2d,6s2p kontrahiert zu 6s4p2d,4s2p) hatte (**eigenes**, unveröffentlichtes Ergebnis).

Die Beiträge der Dreifachanregungen $\Gamma(3)^{ab}_{AB}$ zu den Stationaritätsbedingungen (vgl. Gln. (62), (7)) sind in der Gleichung (13Ø) ohne jegliche Näherungen aufgeführt.

$$\Gamma(3)^{ab}_{AB} = (1/4) \cdot \Sigma \langle \Phi^{ab}_{AB} | H | \Phi^{fgh}_{FGH} \rangle \cdot c^{fgh}_{FGH} + (1/4) \cdot \Sigma \langle \Phi^{ab}_{AB} | H | \Phi^{fgh}_{FG\underline{H}} \rangle \cdot c^{fgh}_{FG\underline{H}} \qquad (13Ø)$$

Die meisten Glieder auf der rechten Seite der Gl. (13Ø) sind gleich null, denn die entsprechenden Integrale verschwinden, wenn die beteiligten Determinanten nicht mindestens drei Indizes gemeinsam haben. Daher rühren die meisten der nicht-verschwindenden Beiträge von jenen Integralen her, die eine ähnliche oder gleichartige Struktur haben wie der Prototyp auf der linken Seite der Gl. (129).

Bevor wir uns der Formulierung einer versuchsweisen Näherung für die Beiträge der 3-fach-Anregungen zuwenden (vgl. Abb. 1), müssen wir noch zwei weitere Punkte in Betracht ziehen.

Das Pauli-Prinzip (Anforderung 2.2.) liefert uns die Beziehungen (131) und (132). Folglich müssen wir die Gleichung (128) ergänzen, wie dies in Gl. (133) aufgezeigt ist.

$$c_{AB\underline{D}}^{pd\underline{b}} = - c_{AB\underline{D}}^{pbd} \qquad (131)$$

$$c_{AD\underline{B}}^{pbd} = - c_{AB\underline{D}}^{pbd} \qquad (132)$$

$$c_{AB\underline{D}}^{pbd} = + c_{AB}^{ab} \cdot c_{AD}^{cd} - c_{AB}^{ad} \cdot c_{AD}^{cb} - c_{AB}^{cd} \cdot c_{AD}^{ab} + c_{AB}^{cb} \cdot c_{AD}^{ad} \qquad (133)$$

Eine unitär invariante Methode (Anforderung 1.2.) bietet den Vorteil, daß alle Eigenschaften der berechneten Ergebnisse im Bild lokalisierter Orbitale erörtert werden können. Bei einer beliebigen Anzahl von nicht-wechselwirkenden Zweielektronen-

systemen ist es möglich, die besetzten Orbitale und auch die unbesetzten Orbitale zu lokalisieren. Bei diesem System hat jedes besetzte Orbital seinen ureigenen Satz von Korrelationsorbitalen. Dementsprechend sind die CI - Koeffizienten c_{AB}^{ab} und c_{LB}^{ab} dann und nur dann beide von null verschieden, wenn der Index A gleich dem Index L ist.

In Molekülen mit mehr als zwei Elektronen können die besetzten Orbitale in der Regel lokalisiert werden, aber es erscheint unmöglich, auch alle unbesetzten Orbitale zu lokalisieren, zumindest im Falle eines größeren Basissatzes.

Andererseits ist es möglich, eine unitäre Transformation so durchzuführen, daß jene unbesetzten Orbitale, die für die Korrelationsenergie am wichtigsten sind, von den Orbitalen geringerer Wichtigkeit abgetrennt werden können. Benutzen wir eine ausreichend große Schranke bezüglich des Energiebeitrages, so wird die Anzahl der ausgewählten Orbitale klein genug, so daß diese Orbitale lokalisiert werden können. Dann ist wieder die Annahme möglich, daß jedem lokalisierten besetzten Orbital ein ureigener Satz von Korrelationsorbitalen zugeordnet ist. Fehler bezüglich dieser Annahme erwachsen aus zwei Tatsachen. In einem Molekül ist ein lokalisiertes unbesetztes Orbital nicht nur an den Korrelationsenergiebeiträgen des zugeordneten besetzten Orbitals beteiligt, sondern es korreliert zu einem geringeren Grade auch die benachbarten besetzten Orbitale. Die

zweite Fehlerquelle resultiert aus dem Umstand, daß eine große Anzahl von unbesetzten Orbitalen mit jeweils kleinen Beiträgen zur Korrelationsenergie (wie oben erläutert) beim Lokalisierungsprozeß nicht berücksichtigt werden kann.

Wenn wir diese beiden Fehlerquellen ignorieren, dann erhalten wir dasselbe Ergebnis, das wir im Falle von nicht-wechselwirkenden Zweielektronensystemen ermittelt haben, nämlich daß die zwei CI-Koeffizienten c_{AB}^{ab} und c_{LB}^{ab} dann und nur dann beide gleichzeitig von null verschieden sind, wenn der Index A gleich dem Index L ist. Unter dieser Voraussetzung dürfen wir den Ausdruck (129) durch den Ausdruck (134) ersetzen.

$$\langle \Phi_{AB}^{ab} | H | \Phi_{AB\underline{D}}^{pbd} \rangle \cdot c_{AB\underline{D}}^{pbd} = \langle \Phi_{\varnothing} | H | \Phi_{AD}^{cd} \rangle \cdot \sum_{L} c_{LB}^{ab} \cdot c_{LD}^{cd} \qquad (134)$$

In den voranstehenden Abschnitten haben wir die Informationen zusammengetragen, die wir benötigen, um eine versuchsweise Näherung für die Beiträge von 3-fach-Anregungen formulieren zu können (vgl. Abb. 1).

Eine versuchsweise Näherung (Gln. (135) bis (143)) ergibt sich aus der Verallgemeinerung der Gleichung (134) in Verbindung mit der Gleichung (133), wobei wir alle 24 Produkte jener Koeffizienten berücksichtigen, die über den Loch-Index L verknüpft sind. Der Ausdruck (136) enthält sechs Freiheitsgrade (vgl. mit Gln. (69) bis (77)).

$$\langle \Phi^{ab}_{AB} \mid H \mid \Phi^{pbd}_{AB\underline{D}} \rangle \cdot c^{pbd}_{AB\underline{D}} = \langle \Phi_{\emptyset} \mid H \mid \Phi^{cd}_{AD} \rangle \cdot \sum_{L} g^{ab\ cd}_{LB,LD} \qquad (135)$$

$$g^{ab\ cd}_{LB,LD} = \gamma_1 \cdot G_1 + \gamma_2 \cdot G_2 + \gamma_3 \cdot G_3 + \gamma_4 \cdot G_4 + \gamma_5 \cdot G_5 + \gamma_6 \cdot G_6 \qquad (136)$$

$$G_1 = \text{expansion}(c^{ab}_{LB} \cdot c^{cd}_{LD} , P_G , 4) \qquad (137)$$

$$G_2 = \text{expansion}(c^{ab}_{LB} \cdot c^{dc}_{LD} , P_G , 4) \qquad (138)$$

$$G_3 = \text{expansion}(c^{ba}_{LB} \cdot c^{cd}_{LD} , P_G , 4) \qquad (139)$$

$$G_4 = \text{expansion}(c^{ba}_{LB} \cdot c^{dc}_{LD} , P_G , 4) \qquad (14\emptyset)$$

$$G_5 = \text{expansion}(c^{bd}_{LB} \cdot c^{ac}_{LD} , P_G , 4) \qquad (141)$$

$$G_6 = \text{expansion}(c^{bd}_{LB} \cdot c^{ca}_{LD} , P_G , 4) \qquad (142)$$

$$P_G = \left[-B \leftrightarrow D , -b \leftrightarrow d \right] \qquad (143)$$

Für den Spezialfall einer dissoziierten Einfachbindung (mit $B = A$ und $L = A$ und $b = a$) sollten wir die Gleichung (111) erhalten, den Ausgangspunkt unserer Überlegungen, d.h. den Ausdruck, der für eine dissoziierte Einfachbindung korrekt ist. Diese Anforderung bewirkt den Fortfall dreier Freiheitsgrade (Gln. (144), (145), (146)).

$$\gamma_1 + \gamma_3 = 1 \qquad (144)$$

$$\gamma_2 = \emptyset \qquad (145)$$

$$\gamma_4 = \emptyset \qquad (146)$$

Wenn wir den vollständigen Ausdruck für die Beiträge der 3-fach-Anregungen wieder aufgreifen (Gl. (13Ø)), so bemerken wir, daß die Anzahl der nicht-verschwindenden Glieder erheblich höher ist als die Anzahl jener Glieder, die dem Prototyp in Gl. (135) voll entsprechen. Sofern wir uns auf Integrale beschränken, deren Determinanten zwei Loch-Indizes und einen Teilchen-Index gemeinsam haben, so führt die Gleichung (13Ø) zum Ausdruck (147), bei dem vier unterschiedliche Prototypen von Integralen auftreten.

$$\Gamma(3)^{ab}_{AB} = + (1/2) \cdot \sum_{p,d,D} \langle \Phi^{ab}_{AB} | H | \Phi^{pbd}_{ABD} \rangle \cdot c^{pbd}_{ABD}$$

$$+ \sum_{p,d,D} \langle \Phi^{ab}_{AB} | H | \Phi^{apd}_{ABD} \rangle \cdot c^{apd}_{ABD} \cdot (1 - \delta_{bp})$$

$$+ (1/2) \cdot \sum_{p,d,D} \langle \Phi^{ab}_{AB} | H | \Phi^{apd}_{AB\underline{D}} \rangle \cdot c^{apd}_{AB\underline{D}}$$

$$+ \sum_{p,d,D} \langle \Phi^{ab}_{AB} | H | \Phi^{pbd}_{AB\underline{D}} \rangle \cdot c^{pbd}_{AB\underline{D}} \cdot (1 - \delta_{ap}) \qquad (147)$$

Aus der Spin-Inversions-Symmetrie (die zur Anforderung 2.3. gehört) folgt die Gleichung (148).

$$c^{fgh}_{FGH} = c^{gfh}_{GF\underline{H}} \qquad (148)$$

Mit Hilfe dieser Symmetrie (Gl. (148)) läßt sich die Näherung für das zweite Glied in der Gleichung (147) aus dem Ausdruck (135) ableiten, wie in Gl. (149) aufgezeigt ist. Der

Koeffizient $g^{ba\ cd}_{LA,LD}$ ist wieder durch die Gleichungen (136) bis (143) definiert, wobei allerdings die Indizes in passender Weise umbenannt werden müssen (d.h. die Indizes A und B werden vertauscht, und die Indizes a und b werden vertauscht).

$$\langle \Phi^{ab}_{AB} | H | \Phi^{apd}_{ABD} \rangle \cdot c^{apd}_{ABD} = \langle \Phi_{\emptyset} | H | \Phi^{cd}_{BD} \rangle \cdot \sum_{L} g^{ba\ cd}_{LA,LD} \qquad (149)$$

Das erste Glied in Gl. (147) führt direkt zur Gleichung (15Ø), während über die Spin-Inversions-Symmetrie die analoge Gleichung (151) für das dritte Glied in Gl. (147) erhalten wird.

$$\langle \Phi^{ab}_{AB} | H | \Phi^{pbd}_{ABD} \rangle \cdot c^{pbd}_{ABD} = \langle \Phi_{\emptyset} | H | \Phi^{cd}_{A\underline{D}} \rangle \cdot \sum_{L} g^{ab\ cd}_{LB,L\underline{D}} \qquad (15Ø)$$

$$\langle \Phi^{ab}_{AB} | H | \Phi^{apd}_{AB\underline{D}} \rangle \cdot c^{apd}_{AB\underline{D}} = \langle \Phi_{\emptyset} | H | \Phi^{cd}_{B\underline{D}} \rangle \cdot \sum_{L} g^{ba\ cd}_{LA,L\underline{D}} \qquad (151)$$

Für die Glieder, die in CEPA-Ø (vgl. Gl. (64)) und in CEPA-2 die Beiträge von 3-fach-Anregungen näherungsweise erfassen, gelten lineare Beziehungen von der Art, wie in Gl. (152) aufgeführt (vgl. Kapitel IV). Daher definieren wir die Koeffizienten $g^{ab\ cd}_{LB,L\underline{D}}$ und $g^{ba\ cd}_{LA,L\underline{D}}$ in analoger Weise (Gln. (153), (154)). Die Koeffizienten $g^{ab\ dc}_{LB,LD}$ und $g^{ba\ dc}_{LA,LD}$, die in diesen Gleichungen auftreten, sind wieder durch die Beziehungen (136) bis (143) festgelegt, wobei auch hier die Indizes passend umbenannt werden müssen.

$$\langle \Phi_\emptyset | H | \Phi^{cd}_{A\underline{D}} \rangle \cdot c^{ab}_{AB} \cdot c^{cd}_{A\underline{D}} = \langle \Phi_\emptyset | H | \Phi^{cd}_{A\underline{D}} \rangle \cdot (c^{ab}_{AB} \cdot c^{cd}_{AD} - c^{ab}_{AB} \cdot c^{dc}_{AD}) \qquad (152)$$

$$g^{ab\ cd}_{LB,L\underline{D}} = g^{ab\ cd}_{LB,LD} - g^{ab\ dc}_{LB,LD} \qquad (153)$$

$$g^{ba\ cd}_{LA,L\underline{D}} = g^{ba\ cd}_{LA,LD} - g^{ba\ dc}_{LA,LD} \qquad (154)$$

Mit den eingeführten Näherungen haben die Beiträge der Dreifachanregungen (Gln. (13Ø), (147)) nun die in Gl. (155) aufgezeigte Struktur.

$$\begin{aligned} \Gamma(3)^{ab}_{AB} = &+ (1/2) \cdot \Sigma \langle \Phi_\emptyset | H | \Phi^{cd}_{A\underline{D}} \rangle \cdot g^{ab\ cd}_{LB,L\underline{D}} \\ &+ \Sigma \langle \Phi_\emptyset | H | \Phi^{cd}_{BD} \rangle \cdot g^{ba\ cd}_{LA,LD} \\ &+ (1/2) \cdot \Sigma \langle \Phi_\emptyset | H | \Phi^{cd}_{B\underline{D}} \rangle \cdot g^{ba\ cd}_{LA,L\underline{D}} \\ &+ \Sigma \langle \Phi_\emptyset | H | \Phi^{cd}_{AD} \rangle \cdot g^{ab\ cd}_{LB,LD} \end{aligned} \qquad (155)$$

Die genäherten Beiträge von 3-fach-Anregungen in der Form, wie in Gl. (155) angegeben, haben keinen Einfluß auf die Teilchenzahl-Konsistenz, da alle Produkte nur Glieder enthalten, die über Indizes miteinander verknüpft sind (Anforderung 1.1.).

Weiterhin ist der Ausdruck (155) unitär invariant (Anforderung 1.2.). Unitäre Invarianz ist erzielt worden, als die

Gleichung (134) plausibel gemacht wurde.

Wir haben noch immer drei Freiheitsgrade (vgl. Gln. (136) bis (146)). Wir können diesen verbliebenen Faktoren Werte zuordnen (Gln. (156) bis (161)), indem wir die Anforderung 1.4.3. verwenden (vgl. Abb. 1), d.h. die Forderung, daß die Beiträge von Dreifachanregungen im Falle einer dissoziierten, symmetrischen Dreifachbindung verschwinden müssen. Die Gleichung (136) vereinfacht sich so zu der Gleichung (162), die das Endergebnis für die Koeffizienten $g^{ab\ cd}_{LB,LD}$ darstellt.

$$\gamma_1 = +2 \qquad (156)$$

$$\gamma_2 = \emptyset \qquad (157)$$

$$\gamma_3 = -1 \qquad (158)$$

$$\gamma_4 = \emptyset \qquad (159)$$

$$\gamma_5 = -2 \qquad (160)$$

$$\gamma_6 = +1 \qquad (161)$$

$$g^{ab\ cd}_{LB,LD} = +2\cdot G_1 - G_3 - 2\cdot G_5 + G_6 \qquad (162)$$

Die Näherungsbeiträge der 3-fach-Anregungen (Gln. (155) , (153) , (162)) verschwinden im Falle eines einzelnen Zweielektronensystems (Anforderung 1.4.1.) ebenso wie im Falle eines Systems,

das sich aus einer beliebigen Anzahl von nicht-wechselwirkenden Zweielektronensystemen zusammensetzt (Anforderung 1.4.2.).

Die hier vorgestellte Näherung für die Beiträge von Dreifachanregungen ist jedoch von der jeweils ausgewählten Stationaritätsbedingung abhängig, d.h. von der jeweiligen Funktion f_{AB}^{ab} (vgl. Gl. (62)). Folglich erfüllt die Näherung nicht die Anforderungen 2.1., 2.2. und 2.3., die sich auf die Gesamtwellenfunktion beziehen (man vergleiche mit Kapitel III). In bezug auf diese Anforderungen ähnelt die hier vorgestellte Näherung den CEPA-Näherungen.

VII. Vereinigtes ("United") CEPA

Die in den voranstehenden Kapiteln (Kapitel V und VI) vorgestellten Näherungen für die Beiträge von 4-fach - Anregungen und 3-fach - Anregungen führen zu einem recht zeitaufwendigen iterativen Verfahren. Andererseits weisen weniger aufwendige Methoden wie die CEPA - Methoden [23, 26, 15, 16] eine Reihe von Nachteilen auf.

Die CEPA-Ø - Näherung ist nicht in der Lage, ein Zweielektronensystem einwandfrei zu beschreiben.

Die CEPA-1 - Näherung und die CEPA-2 - Näherung sind nicht unitär invariant, d.h. die berechnete Energie hängt von der Wahl der besetzten Orbitale ab (lokalisierte Orbitale oder delokalisierte Orbitale oder partiell lokalisierte Orbitale). Diese Näherungen sind auch schon für eine willkürliche Menge aus mehreren nicht-wechselwirkenden Zweielektronensystemen nicht unitär invariant.

Unitäre Invarianz für CEPA-1 (vgl. Lit. [26]) setzt voraus, daß die nicht-wechselwirkenden Zweielektronensysteme identisch sind, eine Voraussetzung (vgl. Gl. (24)), die in den voranstehenden Kapiteln (Kapitel V und VI) nicht benutzt worden ist. Ein kurzer Beweis für die auf den betrachteten Spezialfall beschränkte unitäre Invarianz der CEPA-1 - Näherung wird in den untenstehenden Gleichungen (163) bis (173) vorgestellt, wobei die unitäre Transformation (166) zu lokalisierten besetzten Orbitalen führt, und wobei die Beziehung (24) in Gl. (171) benutzt wird, um die Abhängigkeit der Energie-Inkremente von den ausgewählten Loch-Indizes zu eliminieren. Der von W. Meyer ursprünglich angegebene Beweis [26] ist nicht auf den Zwischenbereich

zwischen lokalisierten und völlig delokalisierten Orbitalen anwendbar.

CEPA-1 :

$$\Gamma(3)^{ab}_{AB} + \Gamma(4)^{ab}_{AB} - E\cdot c^{ab}_{AB} = -E_{\varnothing}\cdot c^{ab}_{AB} - (1/2)\cdot(e_{AA}+e_{BB})\cdot c^{ab}_{AB} \qquad (163)$$

$$e_{AA} = \sum_{a,b,B} \langle \Phi_{\varnothing} | H | \Phi^{ab}_{AB} \rangle \cdot c^{ab}_{AB} + (1/4)\cdot \sum_{a,b,B} \langle \Phi_{\varnothing} | H | \Phi^{ab}_{\underline{A}\underline{B}} \rangle \cdot c^{ab}_{\underline{A}\underline{B}} + (1/4)\cdot \sum_{a,b,B} \langle \Phi_{\varnothing} | H | \Phi^{ab}_{\underline{A}\underline{B}} \rangle \cdot c^{ab}_{\underline{A}\underline{B}} \qquad (164)$$

$$E = E_{\varnothing} + \Sigma\, e_{AA} \qquad (165)$$

$$K = \Sigma\, U_{AK}\cdot A \qquad (166)$$

$$\Sigma\, U_{BK}\cdot U_{BL} = \delta_{KL}\,, \qquad \Sigma\, U_{AK}\cdot U_{BK} = \delta_{AB} \qquad (167)$$

Gln. (21) , (22) , (167) :

$$e_{AA} = \sum_{a,b,B,K,L,M,N} U_{AK}\cdot U_{BL}\cdot U_{AM}\cdot U_{BN}\cdot \langle a\cdot K \mid b\cdot L \rangle \cdot c^{ab}_{MN} \qquad (168)$$

Gln. (21) , (22) , (167) :

$$e_{AA} = \sum_{a,b,K} U_{AK}\cdot U_{AK}\cdot \langle a\cdot K \mid b\cdot K \rangle \cdot c^{ab}_{KK} \qquad (169)$$

$$e_{AA} = \sum_{K} U_{AK}\cdot U_{AK}\cdot \sum_{a,b} \langle a\cdot K \mid b\cdot K \rangle \cdot c^{ab}_{KK} \qquad (17\emptyset)$$

Gln. (23) , (24) :

$$e_{AA} = \sum_{K} U_{AK}\cdot U_{AK}\cdot e_{\varnothing} \qquad (171)$$

$$e_{AA} = e_{\varnothing} \qquad (172)$$

$$\Gamma(3)^{ab}_{AB} + \Gamma(4)^{ab}_{AB} - E\cdot c^{ab}_{AB} = -(E_{\varnothing} + e_{\varnothing})\cdot c^{ab}_{AB} \qquad (173)$$

Q.E.D.

(man vergleiche mit der Anforderung 1.2.)

Schließlich ist CEPA-1 im Gegensatz zur CEPA-2 - Näherung (vgl. Kapitel VI) nicht in der Lage, befriedigende Beschreibungen für dissoziierte Einfachbindungen zu liefern.

Die Tatsache, daß Zweielektronensysteme mit der CEPA-Ø - Näherung fehlerhaft beschrieben werden, hat ihre Ursache in Gliedern, die sich als doppelte Verletzungen des Pauli-Prinzips interpretieren lassen (Gln. (7), (62), (64), (174)).

$$\langle \Phi_{\varnothing} | H | \Phi^{cd}_{AA} \rangle \cdot c^{ab}_{AA} \cdot c^{cd}_{AA} = \langle \Phi^{ab}_{AA} | H | \Phi^{abcd}_{AAAA} \rangle \cdot c^{ab}_{AA} \cdot c^{cd}_{AA} \qquad (174)$$

In der CEPA-2 - Näherung werden diese Beiträge auf einem Wege eliminiert, der die unitäre Invarianz zerstört. Wenn wir diese Doppel-Verletzungen des Pauli-Prinzips in der gleichen Weise eliminieren, wie wir die einfachen Verletzungen des Pauli-Prinzips im Kapitel V eliminiert haben (d.h. mit Hilfe von Permutations-Anforderungen, vgl. Kapitel II), so bleibt die unitäre Invarianz erhalten. Auf diesem Wege gelangen wir zur Gleichung (175).

$$\langle \Phi_{\varnothing} | H | \Phi^{cd}_{CD} \rangle \cdot c^{abcd}_{ABCD} = \langle \Phi_{\varnothing} | H | \Phi^{cd}_{CD} \rangle \cdot (c^{ab}_{AB} \cdot c^{cd}_{CD} - c^{cd}_{AB} \cdot c^{ab}_{CD}) \qquad (175)$$

Die Näherung (175) läßt sich auf Spin-Orbitale ausdehnen, wie dies in Gl. (176) gezeigt ist, wobei wir die Spin-Anteile mit μ, ν, σ, ϱ, bezeichnen.

$$c^{a\mu\, b\nu\, c\sigma\, d\varrho}_{A\mu\, B\nu\, C\sigma\, D\varrho} = c^{a\mu\, b\nu}_{A\mu\, B\nu} \cdot c^{c\sigma\, d\varrho}_{C\sigma\, D\varrho} - c^{c\mu\, d\nu}_{A\mu\, B\nu} \cdot c^{a\sigma\, b\varrho}_{C\sigma\, D\varrho} \qquad (176)$$

Die enge Verwandtschaft mit der CEPA-Ø - Näherung (vgl. Gl. (64)) wird dann in der Gleichung (177) deutlich.

$$\Gamma(3)^{ab}_{AB} + \Gamma(4)^{ab}_{AB} = \Sigma \langle \Phi_\varnothing | H | \Phi^{cd}_{CD} \rangle \cdot (c^{ab}_{AB} \cdot c^{cd}_{CD} - c^{cd}_{AB} \cdot c^{ab}_{CD})$$

$$+ (1/4) \cdot \Sigma \langle \Phi_\varnothing | H | \Phi^{cd}_{\underline{CD}} \rangle \cdot (c^{ab}_{AB} \cdot c^{cd}_{\underline{CD}} - c^{cd}_{AB} \cdot c^{ab}_{\underline{CD}})$$

$$+ (1/4) \Sigma \langle \Phi_\varnothing | H | \Phi^{cd}_{\underline{CD}} \rangle \cdot (c^{ab}_{AB} \cdot c^{cd}_{\underline{CD}} - c^{cd}_{AB} \cdot c^{ab}_{\underline{CD}}) \qquad (177)$$

Da diese Näherung (Gl. (177)) unitär invariant ist, und da sie wichtige Eigenschaften von CEPA-Ø , CEPA-1 und CEPA-2 in sich vereinigt, nennen wir diese Näherung CEPA-U ("United CEPA") .

Die CEPA-U - Näherung ist ebenso wie alle anderen CEPA - Näherungen [15, 16] teilchenzahl-konsistent (Anforderung 1.1. , Kapitel III) .

Die CEPA-U - Näherung und die CEPA-Ø - Näherung erfüllen die Anforderung 1.2. (unitäre Invarianz) .

Die CEPA-U - Näherung liefert für ein beliebiges Zweielektronen-

system das korrekte Ergebnis (Anforderung 1.4.1.), analog zu CEPA-1 und CEPA-2 .

Die CEPA-U - Näherung ist für eine Ansammlung von nicht-wechselwirkenden und zudem identischen Zweielektronensystemen korrekt (Anforderung 1.4.2.), analog zu CEPA-1 .

Darüberhinaus führt CEPA-U zu einer einwandfreien Beschreibung für eine Ansammlung von nicht-wechselwirkenden Zweielektronensystemen, die nicht identisch sind (Anforderung 1.4.2. , erweiterte Version unter Ausschluß der Gleichung (24) - siehe oben) .

Im Falle einer dissoziierten Einfachbindung sind die wichtigen Glieder in CEPA-U dieselben wie in CEPA-2 (man vergleiche mit Kapitel VI) .

Wir können jedoch für dissoziierende Mehrfachbindungen keine hohe mathematische Stabilität erwarten, eine Einschränkung, die für alle CEPA - Methoden gilt. Aber bei einigen Systemen, bei denen die Referenz-Determinante nicht die einzige dominierende Funktion ist, liefert CEPA-U (Gl. (177)) eine Lösung, die den Lösungen von CEPA-2 und anderen CEPA - Methoden überlegen ist. Zum Beispiel führt CEPA-2 im Falle eines Sauerstoffatoms (im ^1D - Zustand) mit einer Referenzfunktion, wie sie in Gl. (178) angegeben ist, zu überhöhten Beiträgen der Doppelanregungen, wie in Gl. (179) gezeigt ist, während CEPA-U die korrekten Beiträge liefert, wie sie in Gl. (18Ø) angegeben sind. In den

Slater-Determinanten werden auch hier wieder alternierende Spins (vgl. Kapitel II) verwendet.

$$\Phi_{\emptyset} = | x x y y | \qquad (178)$$

$$\Psi(\text{CEPA-2}) = | x x y y | - \left[| x x z z | + | z z y y | \right] \qquad (179)$$

$$\Psi(\text{CEPA-U}) = | x x y y | - (1/2) \cdot \left[| x x z z | + | z z y y | \right] \qquad (180)$$

Der leicht angewachsene Rechenaufwand, der von CEPA-U im Vergleich zu CEPA-2 oder CEPA-1 verursacht wird, sollte sich aufgrund der erreichten Verbesserungen, die oben beschrieben wurden, rechtfertigen lassen.

Eine erste Anwendung der CEPA-U - Näherung ist in der Tabelle 1 aufgeführt.

r_{B-H} (a.u.)	full CI (a.u.)	CI-D (10^{-6} a.u.)	CPMET (10^{-6} a.u.)	CEPA-Ø (10^{-6} a.u.)	CEPA-U (10^{-6} a.u
1.64	-25.Ø46665	+ 2378	+ 15Ø3	- 14Ø2	+ 1273
1.87	-25.115Ø84	+ 2491	+ 1485	- 14Ø9	+ 1223
2.1Ø	-25.146125	+ 26ØØ	+ 1446	- 1493	+ 1149
2.33	-25.155523	+ 2728	+ 1398	- 1655	+ 1Ø59
2.56	-25.154117	+ 2972	+ 1423	- 1825	+ 1Ø33
2.79	-25.147516	+ 3459	+ 1639	- 1887	+ 1187
3.25	-25.129Ø54	+ 49Ø5	+ 2351	- 2Ø7Ø	+ 1733
3.71	-25.1Ø9942	+ 661Ø	+ 2979	- 33Ø3	+ 21Ø2
4.17	-25.Ø92886	+ 8622	+ 3474	- 689Ø	+ 2212
4.63	-25.Ø79152	+ 1Ø915	+ 38Ø5	- 15384	+ 2Ø3Ø
5.55	-25.Ø62512	+ 15616	+ 3961	- 68643	+ 1Ø48
6.47	-25.Ø55976	+ 19352	+ 3934	- 246Ø93	+ 227
4Ø.ØØ	-25.Ø53Ø76	+ 25258	+ 4236	out of range	- 217

Tabelle 1. Die Tabelle zeigt die Abweichungen vom Ergebnis der vollständigen CI für das B-H - Molekül (7s3p / 4s - Basis, kontrahiert zu 3s2p / 1s) bei unterschiedlichen Kernabständen.

Die Molekülorbitale sind aus einer Zweikonfigurations - SCF - Rechnung (" DCSCF " - Rechnung) übernommen worden. Das 1s - Rumpforbital ist von der Berechnung der Korrelationsenergie ausgeschlossen worden. Abgesehen von der vollständigen CI - Rechnung sind Einfachanregungen vernachlässigt worden.

Die Ergebnisse für CI-D , CPMET (oder CCD) , CEPA-Ø (oder lineares CPMET , L-CPMET) und CEPA-U deuten die Zuverlässigkeit des CEPA-U - Verfahrens an. Eine spätere, umfassendere Untersuchung wird diesen ersten Eindruck bestätigen.

VIII. Schlußbetrachtungen

Die Probleme, die aus der Bedeutung höherer Anregungen in CI-Rechnungen erwachsen, wurden benutzt, um zu demonstrieren, wie Rechenprogramme im Zusammenhang mit der Entwicklung theoretischer Methoden eingesetzt werden können.

Wie üblich sind Anwendungen der automatischen Wissensverarbeitung ("knowledge engineering") mit drei wesentlichen Aufgaben verbunden.

Erstens müssen wir eine geeignete Sprache für die Kommunikation zwischen dem Forscher und den Rechenprogrammen definieren (vgl. Kapitel II).

Zweitens müssen wir die Ziele unserer Arbeit in einer sehr formalen Weise beschreiben (vgl. Kapitel III).

Und drittens haben wir das Wissen zusammenzutragen, d.h. die Informationen, die nötig sind, um eine Wissensbasis ("knowledge base") für die Rechenprogramme aufzubauen, und die zudem im Zusammenhang mit der Formulierung eines geeigneten Ausgangspunktes für den automatischen Prozeß benötigt werden.

Im Falle linearer Beziehungen zwischen den CI-Koeffizienten der Slater-Determinanten (Kapitel IV) bereitet die dritte Aufgabe keinerlei Schwierigkeiten.

Wollen wir Näherungen für 4-fach-Anregungen herleiten (Kapitel V), so können wir auf einen großen Erfahrungsschatz zurückgreifen, was die dritte Aufgabe recht einfach macht.

Im Falle von 3-fach-Anregungen (Kapitel VI) wissen wir nur, daß der Einfluß dieser Anregungen im allgemeinen verhältnismäßig klein ist. Zusätzlich haben wir noch einige Informationen über den Einfluß von Näherungsbeiträgen der Dreifachanregungen auf die Ergebnisse von CEPA-Rechnungen. Mit dieser ziemlich begrenzten Sammlung von Informationen ist die Formulierung eines Ausgangspunktes für den automatischen Prozeß eine recht schwierige Aufgabe. Speziell der Schritt vom einfachen Produkt der CI-Koeffizienten zu einer unitär invarianten Formulierung (vgl. Gl. (134)) ist daher mit einiger Unsicherheit verbunden.

Dennoch hat ein automatischer Prozeß den Vorteil, daß wir, wann immer wir die mit den drei oben beschriebenen Aufgaben verbundenen Probleme gelöst haben, eine beträchtliche Anzahl von Vorschlägen für theoretische Methoden dann mit vernachlässigbarem Aufwand herleiten können.

Ähnlichkeiten, die beim Vergleich einiger dieser vorgeschlagenen Methoden offensichtlich wurden, legten eine einfache Methode vom CEPA-Typ nahe, die im letzten Kapitel (Kapitel VII) beschrieben wurde. Hier wurde das aus den Rechenprogrammen bestehende Werkzeug nur noch dazu benutzt, um diese theoretische

Methode (die CEPA-U genannt wurde) in bezug auf die Anforderungen zu testen, die von dieser Methode erfüllt werden. Die entsprechenden Ergebnisse sehen recht vielversprechend aus.

Mögliche Erweiterungen auf Probleme mit mehreren Referenzfunktionen werden voraussichtlich ein weiteres Feld für Anwendungen der automatischen Wissensverarbeitung liefern, zum Beispiel im Zusammenhang mit der Organisation der jeweiligen iterativen Rechenverfahren.

Anhang A

Ziel ist es, frühzeitig von Dreiecksmatrizen auf Quadratmatrizen überzugehen, um die von der Rechnerhardware für Rechtecksmatrizen angebotenen Vorteile nutzen zu können. Für die Dreiecksmatrizen (A 1) und (A 2) werden die Faktoren $d^{+}_{\sigma\varrho}(mn)$ und $d^{-}_{\sigma\varrho}(mn)$, die Austauschdichten transformieren, mit Hilfe der Gleichungen (A 3) und (A 4) berechnet. Es müssen die Dreiecksmatrizen der beiden Operatoren K^{+}_{mn} und K^{-}_{mn} ermittelt werden, solange m von n verschieden ist. $\mu, \nu, \sigma, \varrho$ bezeichnen atomare Basisorbitale. Wegen $\mu \leq \nu$ und $\sigma \leq \varrho$ werden so insgesamt rund $(1/2)\cdot N^4$ Multiplikationen ausgeführt. Von den drei Symmetrien $+\mu \leftrightarrow \nu$, $+\sigma \leftrightarrow \varrho$, $+\mu\cdot\nu \leftrightarrow \sigma\cdot\varrho$ der Integrale $\langle \mu\cdot\nu \,|\, \sigma\cdot\varrho \rangle$ wird auf diese Weise noch eine Symmetrie genutzt.

$$\langle \mu \,|\, K^{+}_{mn} \,|\, \nu \rangle = \sum_{\sigma \leq \varrho} \sum d^{+}_{\sigma\varrho}(mn) \cdot \left[\langle \mu\cdot\sigma \,|\, \nu\cdot\varrho \rangle + \langle \mu\cdot\varrho \,|\, \nu\cdot\sigma \rangle \right] \qquad (A\,1)$$

$$\langle \mu \,|\, K^{-}_{mn} \,|\, \nu \rangle = \sum_{\sigma < \varrho} \sum d^{-}_{\sigma\varrho}(mn) \cdot \left[\langle \mu\cdot\sigma \,|\, \nu\cdot\varrho \rangle - \langle \mu\cdot\varrho \,|\, \nu\cdot\sigma \rangle \right] \qquad (A\,2)$$

$$d^{+}_{\sigma\varrho}(mn) = (1/2) \cdot \left[a_{\sigma m}\cdot a_{\varrho n} + a_{\varrho m}\cdot a_{\sigma n}\cdot(1 - \delta_{\sigma\varrho}) \right] \qquad (A\,3)$$

$$d^{-}_{\sigma\varrho}(mn) = (1/2) \cdot \left[a_{\sigma m}\cdot a_{\varrho n} - a_{\varrho m}\cdot a_{\sigma n} \right] \qquad (A\,4)$$

Für die weiteren Schritte werden Quadratmatrizen erzeugt (Gln. (A 5) und (A 6)), die schon bei der nachfolgenden Transformation auf molekulare Orbitale (Gl. (A 7)) die oben erwähnten Vorteile bieten.

$$\langle \mu \,|\, K_{mn} \,|\, \nu \rangle = \langle \mu \,|\, K^{+}_{mn} \,|\, \nu \rangle + \langle \mu \,|\, K^{-}_{mn} \,|\, \nu \rangle \quad \text{für} \quad \mu \leq \nu \qquad (A\,5)$$

$$\langle \nu \,|\, K_{mn} \,|\, \mu \rangle = \langle \mu \,|\, K^{+}_{mn} \,|\, \nu \rangle - \langle \mu \,|\, K^{-}_{mn} \,|\, \nu \rangle \quad \text{für} \quad \mu < \nu \qquad (A\,6)$$

$$\langle p \,|\, K_{mn} \,|\, q \rangle = \sum_{\mu} a_{\mu p} \cdot \sum_{\nu} a_{\nu q} \cdot \langle \mu \,|\, K_{mn} \,|\, \nu \rangle \qquad (A\,7)$$

Anhang B

Folgt man dem Vorschlag von R. Ahlrichs und F. Driessler [13], so kann die Konvergenz des Iterationsverfahrens (Gln. (3) und (4)) durch die Anwendung unitärer Transformationen verbessert werden. Im Falle des modifizierten CEPA-2-Programms, das im Kapitel III beschrieben wurde, wird die Anzahl der Iterationen um fast einen Faktor 2 verringert. Es muß betont werden, daß die unitären Transformationen für unterschiedliche Quadratmatrizen f_{AB}^{ab} (d.h. für unterschiedliche Loch-Indizes) verschieden sind. Diese unitären Transformationen sind in Gl. (B 1) definiert, wobei $F_{\emptyset}$ den Hartree-Fock-Operator der Referenzfunktion $\Phi_{\emptyset}$ bezeichnet, und wo die Austauschoperatoren K_{AA} und K_{BB} nur für dissoziierende chemische Bindungen von Bedeutung sind.

$$\emptyset = (1-\delta_{kl})\cdot\sum_{a,b} U_{ak}\cdot U_{bl}\cdot\langle a|F_{\emptyset}-(1/2)\cdot(J_{AA}+J_{BB}-K_{AA}-K_{BB})|b\rangle \qquad (B\,1)$$

Mit diesen unitären Transformationen wird die Gleichung (3), die hier in Form der Gl. (B 2) wieder aufgegriffen wird, durch die vier Gleichungen (B 3), (B 4), (B 5) und (B 6) ersetzt, wobei $\tilde{\Delta c}_{AB}^{ab}$ von Δc_{AB}^{ab} verschieden ist.

$$\emptyset = f_{AB}^{ab} + \Delta c_{AB}^{ab}\cdot(\partial f_{AB}^{ab}/\partial c_{AB}^{ab}) \qquad (B\,2)$$

$$f_{AB}^{kl} = \sum U_{ak}\cdot U_{bl}\cdot f_{AB}^{ab} \qquad (B\,3)$$

$$c_{AB}^{kl} = \sum U_{ak}\cdot U_{bl}\cdot c_{AB}^{ab} \qquad (B\,4)$$

$$\emptyset = f_{AB}^{kl} + \Delta c_{AB}^{kl}\cdot(\partial f_{AB}^{kl}/\partial c_{AB}^{kl}) \qquad (B\,5)$$

$$\tilde{\Delta c}_{AB}^{ab} = \sum U_{ak}\cdot U_{bl}\cdot\Delta c_{AB}^{kl} \qquad (B\,6)$$

Die Gleichungen (5Ø) und (51) lassen sich auf analoge Weise ersetzen

Literatur

[1] I. Shavitt, in : Modern theoretical chemistry, vol. 3, ed. H. F. Schaefer (Plenum Press, New York, 1977) p. 189 .

[2] H. F. Schaefer, The electronic structure of atoms and molecules (Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Mass., 1972) p. 34 .

[3] R. K. Nesbet, J. Chem. Phys. 43 (1965) 311 .

[4] J. M. Ortega and W. C. Rheinboldt, Iterative solution of nonlinear equations in several variables (Academic Press, New York, 1970) .

[5] A. van Wijngaarden, B. J. Mailloux, J. E. L. Peck, C. H. A. Koster, M. Sintzoff, C. H. Lindsey, L. G. L. T. Meertens, R. G. Fisker, Revised report on the algorithmic language Algol 68, Acta Informat. 5 (1975) parts 1 - 3 (reprints published by Springer, Berlin) .

[6] C. H. Lindsey and S. G. van der Meulen, Informal Introduction to Algol 68 (North-Holland Publishing Company, Amsterdam New York, 1977) , p. 319 .
Man sollte betonen, daß sich formel-verarbeitende Programme leicht in anderen Programmiersprachen als in Algol schreiben lassen, zum Beispiel in Fortran oder in PL/1 .

[7] Informatik-Fachberichte, Band 33, eds. W. Brauer and R. Wilhelm (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1980) .

Topics in Current Chemistry, Vol. 39, Computers in Chemistry (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1973) .

[9] W. Meyer, J. Chem. Phys. 64 (1976) 2901 ;
C. E. Dykstra, H. F. Schaefer, W. Meyer, J. Chem. Phys. 65 (1976) 2740 .

[10] J. A. Pople, R. Seeger, R. Krishnan, Intern. J. Quantum Chem. Symp. 11 (1977) 149 .

[11] R. J. Bartlett, G. D. Purvis, Physica Scripta 21 (1980) 255 .

[12] R. Ahlrichs, H. Lischka, V. Staemmler, W. Kutzelnigg, J. Chem. Phys. 62 (1975) 1225 .
Einige Fehler in den Formeln ebenso wie einige Programmierfehler mußten zunächst entfernt werden.

[13] R. Ahlrichs, F. Driessler, Theoretica Chim. Acta (Berl.) 36 (1975) 275 .

[14] K. B. Wenzel , W. Kutzelnigg, unveröffentlicht .

[15] R. Ahlrichs, C. Zirz, Comput. Phys. Commun. 17 (1979) 31 .

[16] W. Kutzelnigg, in : Modern theoretical chemistry, vol. 3, ed. H. F. Schaefer (Plenum Press, New York, 1977) p. 172 .

[17] J. Čížek, J. Chem. Phys. 45 (1966) 4256 ;
J. Čížek, Adv. Chem. Phys. 14 (1969) 35 ;
J. Čížek, J. Paldus, Intern. J. Quantum Chem. 5 (1971) 359 ;
J. Čížek, J. Paldus, Physica Scripta 21 (1980) 251 .

[18] P. R. Taylor, G. B. Bacskay, N. S. Hush, A. C. Hurley, Chem. Phys. Lett. 41 (1976) 444 ; P. R. Taylor, G. B. Bacskay, N. S. Hush, A. C. Hurley, J. Chem. Phys. 69 (1978) 4669 .

[19] J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, J. S. Binkley, Intern. J. Quantum Chem. 14 (1978) 545 .

[20] R. J. Bartlett, G. D. Purvis, Intern. J. Quantum Chem. 14 (1978) 561 ; R. J. Bartlett, I. Shavitt, G. D. Purvis, J. Chem. Phys. 71 (1979) 281 .

[21] F. Coester, Nucl. Phys. 7 (1958) 421 ; F. Coester, H. Kuemmel, Nucl. Phys. 17 (1960) 477 .

[22] W. D. Laidig, P. Saxe, H. F. Schaefer, J. Chem. Phys. 73 (1980) 1765 .

[23] W. Meyer, Intern. J. Quantum Chem. Symp. 5 (1971) 341 ; W. Meyer, Theoret. Chim. Acta (Berl.) 35 (1974) 277 .

[24] J. M. Foster, S. F. Boys, Rev. Mod. Phys. 32 (1960) 300 ; S. F. Boys, in : Quantum theory of atoms, molecules, and the solid state, ed. P. O. Loewdin (Academic Press, New York, 1966) p. 253 .

[25] G. Alagona, J. Tomasi, Theoret. Chim. Acta (Berl.) 24 (1972) 42 .

[26] W. Meyer, J. Chem. Phys. 58 (1973) 1017 .

7.

Teilchenzahlkonsistente Verfahren als Ausgangspunkt für Rechnungen mit Multikonfigurations-Referenzfunktionen

Kurzzusammenfassung

Die CPMET - Methode ist in ihrer iterativen Fassung ein Prototyp für unitär invariante und teilchenzahlkonsistente Näherungen. Es wird aufgezeigt, wie sich die Teilchenzahlkonsistenz für einfacher geartete und dementsprechend weniger rechenzeit-aufwendige Verfahren beweisen läßt. Die Idee lose gekoppelter Referenzdeterminanten gestattet es, diese einfachen Verfahren als Grundlage für die Definition der Energie und der CI - Koeffizienten bei Systemen zu verwenden, für die Multikonfigurations-Referenzfunktionen benötigt werden.

Dieser Aufsatz wurde am 7. Dezember 1981 zur Veröffentlichung im "Journal of Physics B (London)" angenommen.

I. Einleitung

Teilchenzahlkonsistenz (Pople et al 1976, 1977, Bartlett & Purvis 1978) verlangt, daß die berechnete Energie eines Systems, welches sich aus zwei nicht-wechselwirkenden Molekülen zusammensetzt, gleich der Summe der Energien ist, die in getrennten Rechnungen für die beiden Untersysteme ermittelt werden (Gl. (1)).

$$E(1,2) = E(1) + E(2) \qquad (1)$$

Im allgemeinen ist die Beziehung (1) für SCF-Energien erfüllt. Daher beschränken wir die Forderung nach Teilchenzahlkonsistenz auf Korrelationsenergien. Des weiteren beschränken wir uns zunächst auf Eindeterminanten-Referenzfunktionen.

Verwenden wir lokalisierte besetzte Orbitale, so ist es relativ einfach, Korrelationsenergien zu definieren, die teilchenzahlkonsistent sind (Meyer 1971, 1973, 1974, 1976, Dykstra, Schaefer und Meyer 1976, Ahlrichs et al 1975, Kutzelnigg 1977, Ahlrichs & Zirz 1979). Diese Näherungen für die Korrelationsenergie sind mit dem Nachteil verbunden, daß die berechneten Energien im allgemeinen nicht invariant in bezug auf unitäre Transformationen sind, die die besetzten Orbitale transformieren. Demzufolge ist die Teilchenzahlkonsistenz bei diesen Verfahren auf Beschreibungen mit lokalisierten besetzten Orbitalen begrenzt.

Bezüglich der unitären Invarianz existieren zwei Ausnahmen in Form der CPMET-Näherung (Čížek 1966, 1969, Čížek & Paldus 1971, 1980, Taylor et al 1976, 1978, Pople et al 1978, Bartlett et al 1978, 1979, Kutzelnigg 1977, Ahlrichs & Zirz 1979)

und der CEPA-Ø - Näherung (siehe z.B. Kutzelnigg 1977, Ahlrichs & Zirz 1979).

Innerhalb der CPMET - Näherung wird der $\exp(\hat{S})$ - Formalismus (Coester 1958, Coester & Kuemmel 196Ø, Čížek 1966, 1969, Čížek & Paldus 1971, 198Ø) bei der Definition der Wellenfunktion benutzt (Gl. (2)). Besteht das Gesamtsystem aus zwei nicht-wechselwirkenden Teilsystemen, so kann die Gesamtwellenfunktion Ψ durch ein Produkt der Wellenfunktionen der beiden Teilsysteme ersetzt werden (Gl. (3)), wobei " $\hat{A}$ " den Antisymmetrisierungsoperator bezeichnet. Eine analoge Beziehung existiert für die entsprechende Referenzfunktion $\Phi_{\emptyset}$ (Gl. (4)). Folglich führt die $\exp(\hat{S})$ - Näherung (und somit CPMET) automatisch zu teilchenzahlkonsistenten Beschreibungen (Gl. (5)).

$$\Psi = \exp(\hat{S})\,\Phi_{\emptyset} \tag{2}$$

$$\Psi(1,2) = \hat{A}\,\Psi(1)\cdot\Psi(2) \tag{3}$$

$$\Phi_{\emptyset}(1,2) = \hat{A}\,\Phi_{\emptyset}(1)\cdot\Phi_{\emptyset}(2) \tag{4}$$

$$\exp(\hat{S}(1)+\hat{S}(2))\,\Phi_{\emptyset}(1,2) = \hat{A}\,\exp(\hat{S}(1))\,\Phi_{\emptyset}(1)\cdot\exp(\hat{S}(2))\,\Phi_{\emptyset}(2) \tag{5}$$

Die CEPA-Ø - Näherung sowie eine mögliche Erweiterung von CEPA-Ø (mit CEPA-U bezeichnet, siehe voranstehenden Aufsatz) enthalten zusätzliche Näherungen im Vergleich zu CPMET. Daher müssen diese Verfahren in bezug auf die Teilchenzahlkonsistenz sorgfältig überprüft werden, insbesondere dann, wenn nicht nur Doppelanregungen, sondern auch Einfachanregungen mitberücksichtigt werden.

Die hier behandelten Näherungsmethoden unterscheiden sich von der Beschreibung durch eine vollständige CI darin, daß einige Komponenten auf der rechten Seite der Säkulargleichungen (6) durch Näherungen ersetzt werden.

$$Ø = \langle \Phi_I | H | \Psi \rangle - E \cdot \langle \Phi_I | \Psi \rangle \qquad (6)$$

Wählen wir eine etwas anders geartete Interpretation, so ersetzen wir die Minimierung der elektronischen Gesamtenergie E (Gl. (7)) durch die Minimierung eines Gesamtfehlers F (Gln. (9), (1Ø), (11)), der in bezug auf die Schrödingergleichung (Gl. (8)) definiert ist. Die Testfunktionen Φ_I führen zu Wechselwirkungen f_I (Gl. (9)), und diese Wechselwirkungsfunktionen f_I werden unter Verwendung von Näherungen berechnet. Am stationären Punkt (Gl. (11)) sind die Werte dieser Wechselwirkungen gleich null (Gl. (12)), sofern die Anzahl der Testfunktionen die Anzahl der Variablen c_I nicht übersteigt.
Innerhalb dieser Arbeit werden Slaterdeterminanten als Testfunktionen eingesetzt.
Das Summationssymbol Σ bezieht sich stets auf alle Paare identischer Indizes.

$$\partial E / \partial c_I = Ø \qquad (7)$$

$$H \Psi \approx E \cdot \Psi \qquad (8)$$

$$f_I = \langle \Phi_I | H | \Psi \rangle - E \cdot \langle \Phi_I | \Psi \rangle \qquad (9)$$

$$F = \Sigma f_I \cdot f_I \qquad (1Ø)$$

$$\partial F / \partial c_I = Ø \qquad (11)$$

$$Ø = f_I \qquad (12)$$

Die Gleichungen (13) und (14) definieren ein selbstkonsistentes Verfahren (vgl. Meyer 1976, Ahlrichs & Zirz 1979), das im allgemeinen dazu geeignet ist, nach einigen Iterationszyklen in die Nähe des stationären Punktes (Gl. (12)) zu gelangen.

$$\emptyset = f_I + \Delta c_I \cdot (\partial f_I / \partial c_I) \qquad (13)$$

$$c_{I,new} = c_{I,old} + \Delta c_I \qquad (14)$$

Es ist zu erwähnen, daß die Bezeichnung "Paartheorie" (zum Beispiel im Zusammenhang mit CEPA-Ø , coupled electron pair approximation Version Ø) zu einem gewissen Grad ihre ursprüngliche Rechtfertigung verliert (zumindest was "Natürliche Paar-Orbitale" oder "Paarenergien" anbelangt, vgl. Meyer 1977).

Innerhalb einer teilchenzahlkonsistenten Beschreibung, so wie sie in Gl. (1) definiert wurde, sind Einfach- und Doppelanregungen voneinander abhängig. Zum Beispiel führen Einfachanregungen zweier nicht-wechselwirkender Teilsysteme zu einer Doppelanregung für das Gesamtsystem. Folglich müssen die Stationaritäts-bedingungen (Gln. (9) , (12)) ebenfalls voneinander abhängig sein.

Wenn wir offenschalige Systeme betrachten, und wenn wir den gleichen Ortsanteil für Spinorbitale mit α - und mit β - Spins benutzen (indem wir z.B. von restricted open shell Hartree-Fock - Rechnungen ausgehen, vgl. Roothaan 196Ø), so ist es nicht mehr

möglich, alle Einfachanregungen zu eliminieren, im Gegensatz zu abgeschlossenschaligen Systemen (Meyer 1976). Daher stellt die einwandfreie Behandlung von Einfachanregungen in bezug auf die Teilchenzahlkonsistenz nicht nur ein akademisches Problem dar.

Im folgenden wird auf CPMET zurückgegriffen, um die Beziehungen herzuleiten, die dann verwendet werden, um die Teilchenzahlkonsistenz für Methoden zu beweisen, bei denen sich die Gesamtwellenfunktion nicht mit Hilfe eines einfachen $\exp(\hat{S})$-Ansatzes beschreiben läßt. Der Spezialfall einer Dublett-Referenzfunktion dient als Beispiel für den Übergang von Spinorbitalen zu Ortsorbitalen. Schließlich wird eine mögliche Erweiterung der Näherungsmethoden für die Anwendung auf Multikonfigurations-Referenzfunktionen vorgeschlagen. Aber zunächst wird die Notation erläutert.

II. Notation

Wir verwenden eine Teilchen-Loch-Notation, bei der sich Großbuchstaben (untere Indizes) auf Löcher beziehen, und bei der sich Kleinbuchstaben (obere Indizes) auf Teilchen beziehen. Alle Indizes beziehen sich auf Spinorbitale. Mit dieser Notation kann die Gesamtwellenfunktion Ψ so formuliert werden, wie dies in Gl. (15) aufgezeigt ist, wobei $\Phi_\emptyset$ die Referenzdeterminante bezeichnet. Die Referenzenergie $E_\emptyset$ ist in Gl. (16) definiert, und die elektronische Gesamtenergie ist in Gl. (18) aufgeführt. Dieser Ausdruck (Gl. (18)) ergibt sich aus der Stationaritätsbedingung für $\Phi_\emptyset$ (vgl. Gln. (9), (12)). Aus Gründen der Einfachheit wird die in Gl. (17) angegebene Normierung benutzt.

$$\Psi = \Phi_\emptyset \cdot c_\emptyset + \Sigma\, \Phi_A^a \cdot c_A^a + (1/4) \cdot \Sigma\, \Phi_{AB}^{ab} \cdot c_{AB}^{ab} + (1/36) \cdot \Sigma\, \Phi_{ABC}^{abc} \cdot c_{ABC}^{abc} + (1/576) \cdot \Sigma\, \Phi_{ABCD}^{abcd} \cdot c_{ABCD}^{abcd} + \ldots \qquad (15)$$

$$E_\emptyset = \langle \Phi_\emptyset | H | \Phi_\emptyset \rangle \qquad (16)$$

$$c_\emptyset = 1 \qquad (17)$$

$$E = E_\emptyset + \Sigma \langle \Phi_\emptyset | H | \Phi_A^a \rangle \cdot c_A^a + (1/4) \cdot \Sigma \langle \Phi_\emptyset | H | \Phi_{AB}^{ab} \rangle \cdot c_{AB}^{ab} \qquad (18)$$

Die Referenzdeterminante $\Phi_\emptyset$ definiert vier getrennte Mengen (orthogonaler) Spinorbitale. Es gibt besetzte Spinorbitale (als Loch-Indizes auftretend), die aus einem räumlichen

Anteil und einer α - Spinfunktion oder einer β - Spinfunktion bestehen, und es gibt unbesetzte Spinorbitale (als Teilchen-Indizes auftretend), die ebenfalls aus einem räumlichen Anteil und einer α - Spinfunktion oder einer β - Spinfunktion bestehen. Demzufolge existieren vier mögliche Arten von unitären Transformationen, die keinerlei Einfluß auf die Energie ausüben sollten.

Unter dem Einfluß unitärer Transformationen (Gl. (19)) transformieren sich CI - Koeffizienten in der gleichen Weise wie die entsprechenden Determinanten. Ein einfacher Beweis ist unten aufgeführt, wobei Gl. (2Ø) in Verbindung mit Gl. (15) zu den Gleichungen (21) und (22) führt.

$$A = \Sigma U_{AK} \cdot K \qquad (19)$$

$$\Phi_{AB}^{ab} = \Sigma U_{AK} \cdot U_{BL} \cdot \Phi_{KL}^{ab} \qquad (2Ø)$$

$$c_{KL}^{ab} = \Sigma U_{AK} \cdot U_{BL} \cdot c_{AB}^{ab} \qquad (21)$$

$$c_{AB}^{ab} = \Sigma U_{AK} \cdot U_{BL} \cdot c_{KL}^{ab} \qquad (22)$$

Es folgt, daß sich ein beliebiges Produkt aus Wellenfunktionen und Koeffizienten in der gleichen Weise transformiert wie das Produkt aller aufgeführten Indizes. So transformiert sich

zum Beispiel das Produkt $c^{ab}_{AB} \cdot c^{cd}_{CD}$ in der gleichen Weise wie das Produkt $A \cdot a \cdot B \cdot b \cdot C \cdot c \cdot D \cdot d$.

Die Summe über ein Paar identischer Indizes transformiert sich in der gleichen Weise wie die Einheit.

Demzufolge ist eine Methode innerhalb der oben erwähnten Grenzen unitär invariant, wenn sich in jeder Stationaritätsbedingung (vgl. Gl. (9)) die additiven Glieder auf der rechten Seite der Gleichung in genau der Weise transformieren, wie dies durch das Glied auf der linken Seite der jeweiligen Gleichung angedeutet wird.

Da sich die CI - Koeffizienten in der gleichen Weise wie die entsprechenden Wellenfunktionen transformieren, erfüllen sie z.B. Beziehungen, wie sie in Gl. (23) aufgeführt sind.

$$+ c^{ab}_{AB} = - c^{ba}_{AB} = - c^{ab}_{BA} = + c^{ba}_{BA} \qquad (23)$$

III. Linear voneinander abhängige Stationaritätsbedingungen

Bei einem System, das aus zwei nicht-wechselwirkenden Teilsystemen besteht, führt eine teilchenzahlkonsistente Beschreibung zu CI-Koeffizienten, die die Gleichungen (24) bis (29) erfüllen (siehe Gl. (3)). Der Koeffizient $c^{a(1)}_{A(1)}$ ist für das Gesamtsystem definiert, wobei der Loch-Index "A(1)" und der Teilchen-Index "a(1)" zum ersten Teilsystem gehören. Der Koeffizient $c^{a}_{A}(1)$ ist für ein System definiert, das allein aus dem ersten Teilsystem besteht.

$$c^{a(1)}_{A(1)} = c^{a}_{A}(1) \qquad (24)$$

$$c^{a(1)}_{A(2)} = \emptyset \qquad (25)$$

$$c^{a(1)\,b(1)}_{A(1)\,B(1)} = c^{ab}_{AB}(1) \qquad (26)$$

$$c^{a(1)\,b(1)}_{A(1)\,B(2)} = \emptyset \qquad (27)$$

$$c^{a(1)\,b(2)}_{A(1)\,B(1)} = \emptyset \qquad (28)$$

$$c^{a(1)\,b(2)}_{A(1)\,B(2)} = c^{a}_{A}(1) \cdot c^{b}_{B}(2) \qquad (29)$$

Die Gleichungen (24) bis (29) gelten für lokalisierte Orbitale. Die Ausdrücke für Orbitale, die über das gesamte System delokalisiert sind, können durch Anwendung unitärer Transformationen hergeleitet werden.

Wir benutzen nun die CPMET-Gleichungen, um lineare Beziehungen für die Wechselwirkungsfunktionen $f^{a(1)}_{A(1)}$, $f^{a}_{A}(1)$ etc. , die den in (24) bis (29) aufgeführten CI-Koeffizienten zugeordnet werden können, zu ermitteln.

Wenn wir Einfach- und Doppelanregungen berücksichtigen (Gl. (3Ø)), und wenn wir die Operatoren $\hat{S}_1$ und $\hat{S}_2$ in der üblichen Weise definieren (Gln. (31) , (32) , wobei Vernichtungsoperatoren mit X_A und Erzeugungsoperatoren mit X^a bezeichnet sind), so erhalten wir die Gleichungen (33) bis (38) (vgl. Lindgren 1978). Mit dieser Definition ergibt sich für die Gesamtwellenfunktion eine Struktur, wie sie in Gl. (39) angegeben ist (vgl. Gl. (2)).

$$\hat{S} = \hat{S}_1 + \hat{S}_2 \qquad (3Ø)$$

$$\hat{S}_1 = \Sigma\, d^a_A \cdot X^a\, X_A \qquad (31)$$

$$\hat{S}_2 = (1/4)\cdot\Sigma\, d^{ab}_{AB} \cdot X^b\, X_B\, X^a\, X_A \qquad (32)$$

$$\hat{S}_1\, \Phi_ø = \Sigma\, \Phi^a_A \cdot d^a_A \qquad (33)$$

$$\hat{S}_2\, \Phi_ø = (1/4)\cdot\Sigma\, \Phi^{ab}_{AB} \cdot d^{ab}_{AB} \qquad (34)$$

$$\hat{\chi}_1 = \hat{S}_1 \qquad (35)$$

$$\hat{\chi}_2 = \hat{S}_2 + (1/2)\cdot(\hat{S}_1)^2 \qquad (36)$$

$$\hat{\chi}_3 = \hat{S}_1\, \hat{S}_2 + (1/6)\cdot(\hat{S}_1)^3 \qquad (37)$$

$$\hat{\chi}_4 = (1/2)\cdot(\hat{S}_2)^2 + (1/2)\cdot(\hat{S}_1)^2\, \hat{S}_2 + (1/24)\cdot(\hat{S}_1)^4 \qquad (38)$$

$$\Psi = \Phi_{\emptyset} + \Sigma\, \Phi_A^a \cdot d_A^a + (1/4)\cdot\Sigma\, \Phi_{AB}^{ab}\cdot(d_{AB}^{ab} + d_A^a\cdot d_B^b - d_A^b\cdot d_B^a) + \cdots \qquad (39)$$

Wenn wir Gl. (39) mit Gl. (15) vergleichen, so erhalten wir die Beziehungen (4Ø) und (41). Die entsprechenden Gleichungen für den $\exp(\hat{S})$ - Ansatz sind in (42) bis (47) angegeben.

$$c_A^a = d_A^a \qquad (4Ø)$$

$$c_{AB}^{ab} = d_{AB}^{ab} + d_A^a\cdot d_B^b - d_A^b\cdot d_B^a \qquad (41)$$

$$\hat{T}_1 = \hat{S}_1 \qquad (42)$$

$$\hat{T}_2 = \hat{S}_2 + (1/2)\cdot(\hat{S}_1)^2 \qquad (43)$$

$$\hat{\chi}_1 = \hat{T}_1 \qquad (44)$$

$$\hat{\chi}_2 = \hat{T}_2 \qquad (45)$$

$$\hat{\chi}_3 = \hat{T}_1\,\hat{T}_2 - (1/3)\cdot(\hat{T}_1)^3 \qquad (46)$$

$$\hat{\chi}_4 = (1/2)\cdot(\hat{T}_2)^2 - (1/12)\cdot(\hat{T}_1)^4 \qquad (47)$$

Gehen wir von der Wellenfunktion in Gl. (15) aus, so erhalten wir Wechselwirkungen für Einfach- und Doppelanregungen, wie sie in Gl. (48) und in Gl. (49) aufgeführt sind, wobei die Energie in Gl. (18) definiert ist. Diese Wechselwirkungen (vgl. Gl. (9)) führen zu den entsprechenden Stationaritätsbedingungen (vgl. Gl. (12)), die die Werte der CI - Koeffizienten definieren.

$$f_G^g = \langle \Phi_G^g | H | \Phi_\varnothing \rangle + \Sigma \langle \Phi_G^g | H | \Phi_A^a \rangle \cdot c_A^a + (1/4) \cdot \Sigma \langle \Phi_G^g | H | \Phi_{AB}^{ab} \rangle \cdot c_{AB}^{ab}$$
$$+ (1/36) \cdot \Sigma \langle \Phi_G^g | H | \Phi_{ABC}^{abc} \rangle \cdot c_{ABC}^{abc} - E \cdot c_G^g \qquad (48)$$

$$f_{FG}^{fg} = \langle \Phi_{FG}^{fg} | H | \Phi_\varnothing \rangle + \Sigma \langle \Phi_{FG}^{fg} | H | \Phi_A^a \rangle \cdot c_A^a + (1/4) \cdot \Sigma \langle \Phi_{FG}^{fg} | H | \Phi_{AB}^{ab} \rangle \cdot c_{AB}^{ab}$$
$$+ (1/36) \cdot \Sigma \langle \Phi_{FG}^{fg} | H | \Phi_{ABC}^{abc} \rangle \cdot c_{ABC}^{abc}$$
$$+ (1/576) \cdot \Sigma \langle \Phi_{FG}^{fg} | H | \Phi_{ABCD}^{abcd} \rangle \cdot c_{ABCD}^{abcd} - E \cdot c_{FG}^{fg} \qquad (49)$$

Zwei Vereinfachungen, die keinerlei Näherungen enthalten, sind in Gl. (5Ø) und in Gl. (51) aufgeführt.

$$(1/36) \cdot \Sigma \langle \Phi_G^g | H | \Phi_{ABC}^{abc} \rangle \cdot c_{ABC}^{abc} = (1/4) \cdot \Sigma \langle \Phi_\varnothing | H | \Phi_{AB}^{ab} \rangle \cdot c_{ABG}^{abg} \qquad (5Ø)$$

$$(1/576) \cdot \Sigma \langle \Phi_{FG}^{fg} | H | \Phi_{ABCD}^{abcd} \rangle \cdot c_{ABCD}^{abcd} = (1/4) \cdot \Sigma \langle \Phi_\varnothing | H | \Phi_{AB}^{ab} \rangle \cdot c_{ABFG}^{abfg} \qquad (51)$$

Die Beziehungen, die für diese Wechselwirkungen gelten, sind für lokalisierte Orbitale in den Gln. (52) bis (57) angegeben, wobei wir von der Tatsache Gebrauch gemacht haben, daß alle nicht-verschwindenden Integrale entweder dem ersten oder dem zweiten Teilsystem angehören. Wieder bezeichnen $f_A^a(1)$ und $f_{AB}^{ab}(1)$ Wechselwirkungen, die für eine unabhängige Rechnung definiert sind, welche nur das erste Untersystem zum Gegenstand hat.

$$f^{a(1)}_{A(1)} = f^{a}_{A}(1) \qquad (52)$$

$$f^{a(1)}_{A(2)} = \emptyset \qquad (53)$$

$$f^{a(1)\,b(1)}_{A(1)\,B(1)} = f^{ab}_{AB}(1) \qquad (54)$$

$$f^{a(1)\,b(1)}_{A(1)\,B(2)} = \emptyset \qquad (55)$$

$$f^{a(1)\,b(2)}_{A(1)\,B(1)} = \emptyset \qquad (56)$$

$$f^{a(1)\,b(2)}_{A(1)\,B(2)} = f^{a}_{A}(1)\cdot c^{b}_{B}(2) + f^{b}_{B}(2)\cdot c^{a}_{A}(1) \qquad (57)$$

Zusammenfassung. Bei teilchenzahlkonsistenten Methoden erfüllen die CI-Koeffizienten die Gleichungen (24) bis (29). Teilchenzahlkonsistenz erfordert weiterhin, daß diese Gleichungen mit den linearen Beziehungen (52) bis (57) für die entsprechenden Wechselwirkungsfunktionen vereinbar sind.

IV. Untersuchungen an CEPA-Ø und CEPA-U

Wenden wir die CPMET-Näherung an, so führen die Beziehungen (46) und (47) zu zeitaufwendigen Rechnungen. Desweiteren werden Dreifachanregungen, die nicht einfach nur ein Produkt aus Einfach- und Doppelanregungen sind, innerhalb der CPMET-Näherung vernachlässigt (Gl. (3Ø)).

Die CEPA-Ø-Näherung, bei der die Gleichungen (5Ø) und (51) mit Hilfe der Näherungen (58) und (59) modifiziert werden, ist weniger zeitaufwendig als CPMET. Zudem enthält CEPA-Ø Glieder wie etwa $\langle \Phi_\emptyset | H | \Phi_{AB}^{ab} \rangle \cdot c_{AB}^{ab} \cdot c_{AD}^{cd}$ (siehe Gln. (51), (59)), die als genäherte Beiträge von Dreifachanregungen interpretiert werden können (vgl. voranstehenden Aufsatz). Allerdings hängen die Näherungen (58) und (59) von der jeweiligen Testfunktion Φ_G^g oder Φ_{FG}^{fg} ab (vgl. Gln. (9), (5Ø), (51)). Dies steht einer einfachen $\exp(\hat{S})$-Darstellung der Gesamtwellenfunktion entgegen.

An dieser Stelle ist zu erwähnen, daß die Ersetzung des CI-Koeffizienten c_{ABCD}^{abcd} durch ein einziges Produkt von Koeffizienten eine recht alte Idee ist (siehe z.B. Nesbet 1965, 1969 sowie die dort aufgeführten Literaturzitate).

$$\langle \Phi_\emptyset | H | \Phi_{AB}^{ab} \rangle \cdot c_{ABG}^{abg} = \langle \Phi_\emptyset | H | \Phi_{AB}^{ab} \rangle \cdot c_{AB}^{ab} \cdot c_G^g \qquad (58)$$

$$\langle \Phi_\emptyset | H | \Phi_{AB}^{ab} \rangle \cdot c_{ABFG}^{abfg} = \langle \Phi_\emptyset | H | \Phi_{AB}^{ab} \rangle \cdot c_{AB}^{ab} \cdot c_{FG}^{fg} \qquad (59)$$

Die CEPA-Ø - Näherung ist jedoch nicht in der Lage, Zweielektronensysteme einwandfrei zu beschreiben. Dieser Nachteil wird durch Glieder hervorgerufen, die als Doppelverletzungen des Pauli-Prinzips interpretiert werden können (Gl. (6Ø) , vgl. auch Gln. (51) , (59)). Entfernen wir diese Glieder auf eine Weise, die die unitäre Invarianz aufrecht erhält (Gl. (61)) , so ermöglicht die entstehende Näherung (mit CEPA-U bezeichnet) nicht nur eine korrekte Beschreibung für ein einzelnes Zweielektronensystem, sondern auch für eine beliebige Anzahl von nicht-wechselwirkenden Zweielektronensystemen ; sogar dann, wenn diese Teilsysteme nicht identisch sind. Wichtige Eigenschaften mehrerer CEPA - Varianten (CEPA-Ø , CEPA-1 und CEPA-2) werden somit vereinigt, und diese Eigenschaften sind, bedingt durch die unitäre Invarianz, nicht auf die Verwendung lokalisierter besetzter (Spin -) Orbitale beschränkt.

$$\langle \Phi_{\emptyset} | H | \Phi_{AB}^{ab} \rangle \cdot c_{AB}^{ab} \cdot c_{AB}^{cd} = \langle \Phi_{AB}^{ab} | H | \Phi_{ABAB}^{abcd} \rangle \cdot c_{AB}^{ab} \cdot c_{AB}^{cd} \qquad (6\emptyset)$$

$$\langle \Phi_{\emptyset} | H | \Phi_{AB}^{ab} \rangle \cdot c_{ABFG}^{abfg} = \langle \Phi_{\emptyset} | H | \Phi_{AB}^{ab} \rangle \cdot (c_{AB}^{ab} \cdot c_{FG}^{fg} - c_{AB}^{fg} \cdot c_{FG}^{ab}) \qquad (61)$$

Verknüpfen wir die Näherungen in (58) und (59) mit den Definitionen (48) und (49), so führt die Ersetzung der Energie E durch den expliziten Ausdruck (18) zu den endgültigen Gleichungen für die CEPA-Ø - Näherung, die Einfachanregung mitberücksichtigt (Gln. (62) , (63)). Die Definition der CEPA-U - Näherung ist in (64) und (65) angegeben.

CEPA-Ø :

$$f_G^g = \langle \Phi_G^g | H | \Phi_\emptyset \rangle + \Sigma \langle \Phi_G^g | H | \Phi_A^a \rangle \cdot c_A^a + (1/4) \cdot \Sigma \langle \Phi_G^g | H | \Phi_{AB}^{ab} \rangle \cdot c_{AB}^{ab} - \langle \Phi_\emptyset | H | \Phi_\emptyset \rangle \cdot c_G^g - \Sigma \langle \Phi_\emptyset | H | \Phi_A^a \rangle \cdot c_A^a \cdot c_G^g \qquad (62)$$

$$f_{FG}^{fg} = \langle \Phi_{FG}^{fg} | H | \Phi_\emptyset \rangle + \Sigma \langle \Phi_{FG}^{fg} | H | \Phi_A^a \rangle \cdot c_A^a + (1/4) \cdot \Sigma \langle \Phi_{FG}^{fg} | H | \Phi_{AB}^{ab} \rangle \cdot c_{AB}^{ab} + (1/36) \cdot \Sigma \langle \Phi_{FG}^{fg} | H | \Phi_{ABC}^{abc} \rangle \cdot c_{ABC}^{abc} - \langle \Phi_\emptyset | H | \Phi_\emptyset \rangle \cdot c_{FG}^{fg} - \Sigma \langle \Phi_\emptyset | H | \Phi_A^a \rangle \cdot c_A^a \cdot c_{FG}^{fg} \qquad (63)$$

CEPA-U :

$$f_G^g(\text{CEPA-U}) = f_G^g(\text{CEPA-Ø}) \qquad (64)$$

$$f_{FG}^{fg}(\text{CEPA-U}) = f_{FG}^{fg}(\text{CEPA-Ø}) - (1/4) \cdot \Sigma \langle \Phi_\emptyset | H | \Phi_{AB}^{ab} \rangle \cdot c_{AB}^{fg} \cdot c_{FG}^{ab} \qquad (65)$$

Die CI-Koeffizienten c_{ABC}^{abc}, die in Gl. (63) auftreten, sind in Gl. (66) definiert, d.h. die Definition dieser Koeffizienten ist von der CPMET-Näherung übernommen worden (Gl. (46)).

$$
\begin{aligned}
c^{abc}_{ABC} = &+ c^{ab}_{AB}\cdot c^{c}_{C} + c^{ca}_{AB}\cdot c^{b}_{C} + c^{bc}_{AB}\cdot c^{a}_{C} \\
&+ c^{ab}_{CA}\cdot c^{c}_{B} + c^{ca}_{CA}\cdot c^{b}_{B} + c^{bc}_{CA}\cdot c^{a}_{B} \\
&+ c^{ab}_{BC}\cdot c^{c}_{A} + c^{ca}_{BC}\cdot c^{b}_{A} + c^{bc}_{BC}\cdot c^{a}_{A} \\
&- 2\cdot(c^{a}_{A}\cdot c^{b}_{B}\cdot c^{c}_{C} + c^{c}_{A}\cdot c^{a}_{B}\cdot c^{b}_{C} + c^{b}_{A}\cdot c^{c}_{B}\cdot c^{a}_{C}) \\
&+ 2\cdot(c^{c}_{A}\cdot c^{b}_{B}\cdot c^{a}_{C} + c^{b}_{A}\cdot c^{a}_{B}\cdot c^{c}_{C} + c^{a}_{A}\cdot c^{c}_{B}\cdot c^{b}_{C})
\end{aligned}
\qquad (66)
$$

Werden Einfachanregungen vernachlässigt ($f^{g}_{G} = \emptyset$, $c^{g}_{G} = \emptyset$) , so führt Gl. (65) zu Gl. (67) .

f^{fg}_{FG}(CEPA-U , keine Einfachanregungen) =

$$
\begin{aligned}
&\langle \Phi^{fg}_{FG} \mid H \mid \Phi_{\emptyset} \rangle + (1/4)\cdot\Sigma \langle \Phi^{fg}_{FG} \mid H \mid \Phi^{ab}_{AB} \rangle \cdot c^{ab}_{AB} \\
&- (1/4)\cdot\Sigma \langle \Phi_{\emptyset} \mid H \mid \Phi^{ab}_{AB} \rangle \cdot c^{fg}_{AB}\cdot c^{ab}_{FG} - \langle \Phi_{\emptyset} \mid H \mid \Phi_{\emptyset} \rangle \cdot c^{fg}_{FG}
\end{aligned}
\qquad (67)
$$

Greifen wir die Gleichung (12) wieder auf, so sehen wir, daß die Beziehungen (68) und (69) für alle diese Näherungen am jeweiligen stationären Punkt gültig sind.

$$\emptyset = f^{g}_{G} \qquad (68)$$

$$\emptyset = f^{fg}_{FG} \qquad (69)$$

Es läßt sich zeigen, daß die Gleichungen (62) bis (67) die Forderungen (52) bis (57) erfüllen. Folglich definieren die Gleichungen (62) bis (69) teilchenzahlkonsistente Methoden. An dieser Stelle geben wir nur einen dieser Beweise an (Gl. (7Ø), vgl. Gln. (62), (52)), da alle diese Beweise einander sehr ähnlich sind. Die Ausdrücke (24) bis (29) werden auf die CI-Koeffizienten angewendet, und wir machen wieder von der Tatsache Gebrauch, daß alle nicht-verschwindenden Integrale entweder dem ersten oder dem zweiten Teilsystem angehören.

$$
\begin{aligned}
f^{g(1)}_{G(1)} = {} & \langle \Phi^g_G(1) \,|\, H \,|\, \Phi_ø(1) \rangle + ø \\
& + \Sigma \langle \Phi^g_G(1) \,|\, H \,|\, \Phi^a_A(1) \rangle \cdot c^a_A(1) + \langle \Phi_ø(2) \,|\, H \,|\, \Phi_ø(2) \rangle \cdot c^g_G(1) \\
& + (1/4) \cdot \Sigma \langle \Phi^g_G(1) \,|\, H \,|\, \Phi^{ab}_{AB}(1) \rangle \cdot c^{ab}_{AB}(1) \\
& \qquad + \Sigma \langle \Phi_ø(2) \,|\, H \,|\, \Phi^a_A(2) \rangle \cdot c^a_A(2) \cdot c^g_G(1) \\
& - \langle \Phi_ø(1) \,|\, H \,|\, \Phi_ø(1) \rangle \cdot c^g_G(1) - \langle \Phi_ø(2) \,|\, H \,|\, \Phi_ø(2) \rangle \cdot c^g_G(1) \\
& - \Sigma \langle \Phi_ø(1) \,|\, H \,|\, \Phi^a_A(1) \rangle \cdot c^a_A(1) \cdot c^g_G(1) \\
& \qquad - \Sigma \langle \Phi_ø(2) \,|\, H \,|\, \Phi^a_A(2) \rangle \cdot c^a_A(2) \cdot c^g_G(1) \\
= {} & f^g_G(1) \pm ø
\end{aligned}
\qquad (7Ø)
$$

In Gl. (7Ø) ist die Summe aller Glieder, die dem zweiten Teilsystem angehören, gleich null.

Für eine weitere Verringerung des Rechenaufwandes erscheint es wünschenswert, den länglichen Ausdruck für den CI-Koeffizienten c^{abc}_{ABC} (Gln. (66), (63)) durch eine einfachere Näherung zu ersetzen. Aber die in Gl. (71) angeführte Näherung, die der in (58) angegebenen Näherung so ähnlich sieht, steht nicht im Einklang mit der Forderung (57). Folglich bleibt die Teilchenzahlkonsistenz bei dieser Näherung nicht mehr erhalten. Diese Situation wird in Gl. (72) für die CEPA-Ø-Näherung veranschaulicht.

$$(1/36)\cdot\Sigma \langle \Phi^{fg}_{FG} \,|\, H \,|\, \Phi^{abc}_{ABC} \rangle \cdot c^{abc}_{ABC} = \Sigma \langle \Phi_{\varnothing} \,|\, H \,|\, \Phi^{a}_{A} \rangle \cdot c^{a}_{A} \cdot c^{fg}_{FG} \qquad (71)$$

(unvereinbar mit Teilchenzahlkonsistenz)

Aus Gl. (71):

$$\begin{aligned} f^{f(1)\,g(2)}_{F(1)\,G(2)} = {} & f^{f}_{F}(1)\cdot c^{g}_{G}(2) + f^{g}_{G}(2)\cdot c^{f}_{F}(1) \\ & - (1/4)\cdot\Sigma \langle \Phi^{f}_{F}(1) \,|\, H \,|\, \Phi^{ab}_{AB}(1) \rangle \cdot c^{ab}_{AB}(1)\cdot c^{g}_{G}(2) \\ & + \Sigma \langle \Phi_{\varnothing}(1) \,|\, H \,|\, \Phi^{a}_{A}(1) \rangle \cdot c^{a}_{A}(1)\cdot c^{f}_{F}(1)\cdot c^{g}_{G}(2) \\ & - (1/4)\cdot\Sigma \langle \Phi^{g}_{G}(2) \,|\, H \,|\, \Phi^{ab}_{AB}(2) \rangle \cdot c^{ab}_{AB}(2)\cdot c^{f}_{F}(1) \\ & + \Sigma \langle \Phi_{\varnothing}(2) \,|\, H \,|\, \Phi^{a}_{A}(2) \rangle \cdot c^{a}_{A}(2)\cdot c^{g}_{G}(2)\cdot c^{f}_{F}(1) \\ & \neq f^{f}_{F}(1)\cdot c^{g}_{G}(2) + f^{g}_{G}(2)\cdot c^{f}_{F}(1) \end{aligned} \qquad (72)$$

Der Unterschied zwischen Gl. (72) und Gl. (57) zeigt (vgl. Gln. (68) , (69)), daß sich die Werte der CI - Koeffizienten von den in (24) bis (29) angegebenen Werten unterscheiden müßten, d.h. die Werte müßten davon abhängig sein, ob das zweite Teilsystem vorhanden ist oder nicht, genau im Gegensatz zur Forderung der Gl. (1) .

Demzufolge verlangt die Teilchenzahlkonsistenz, daß auf die Gl. (71) verzichtet wird.

Ein Beispiel ist in der Tabelle 1 aufgeführt, wobei die Energie des Helium-Grundzustandes mit Orbitalen berechnet worden ist, die aus einer offenschaligen SCF - Rechnung für den tiefsten Helium-Triplettzustand ($1\,^3S$) erhalten wurden.

Eine abschließende Bemerkung. Es ist von Interesse, daß die Gegenwart "unverknüpfter" Glieder, $(\langle \Phi_\varnothing | H | \Phi_A^a \rangle \cdot c_A^a) \cdot c_G^g$, auf der rechten Seite der Gl. (62) ebenso wie die Existenz ähnlicher Glieder in Gl. (63) für die Teilchenzahlkonsistenz unverzichtbar sind.

Tabelle 1.

	He	$(He)_2$	additiv
SCF (Spin S = 1)	-1.5544ØØ1Ø		ja
SCF (Spin S = 2)		-3.1Ø88ØØ19	
$E_{ø}$ (Spin S = Ø)	-2.84Ø36857	-5.68Ø73715	ja
full CI	-2.87178871	-5.74357742	ja
CI (D)	-2.85778Ø89	-5.71542171	nein
CI (SD)	-2.87178871	-5.74321172	nein
CEPA-U (D)	-2.85778Ø89	-5.71556178	ja
CEPA-U (SD)	-2.87192Ø64	-5.74384128	ja
Gl. (71)	-2.87192528	-5.74385837	nein

Tabelle 1. Teilchenzahlkonsistenz, untersucht für Heliumatome (4s - Basis, unkontrahiert).

Die Referenzfunktionen sind $\Phi_{ø} = (1s)^2$ bzw. $\Phi_{ø} = (1s_1)^2 (1s_2)^2$, wobei die Orbitale vom offenschaligen SCF des tiefsten Triplettzustandes übernommen worden sind.

" D " steht für Doppelanregungen, " SD " steht für Einfach- und Doppelanregungen. Die Energien sind in atomaren Einheiten (a.u.) angegeben.

V. Spin-Eigenfunktionen

Bevor wir uns einer Dublett-Referenzdeterminante zuwenden, werden wir zunächst die Spin-Eigenfunktionen studieren, die sich aus den Anregungen einer abgeschlossenschaligen Referenzdeterminante (Gl. (73)) ergeben. Für ($S = \emptyset$) - Spin-Eigenfunktionen sind die CI - Koeffizienten der ursprünglichen Slaterdeterminanten in der Art voneinander linear abhängig, wie dies in den Gln. (74) bis (78) aufgezeigt ist, wobei die Spinkomponente jedes Spinorbitals explizit angegeben ist.

Bedingt durch diese linearen Beziehungen reduziert sich auch die Anzahl der voneinander unabhängigen Stationaritätsbedingungen (Gln. (79), (8Ø), (81)).

$$\Phi_{\emptyset} = | \; A \; \bar{A} \; B \; \bar{B} \; C \; \bar{C} \; D \; \bar{D} \; | \qquad (73)$$

$$c_{A\beta}^{a\beta} = c_{A\alpha}^{a\alpha} \qquad (74)$$

$$c_{B\alpha \, A\beta}^{b\alpha \, a\beta} = c_{A\alpha \, B\beta}^{a\alpha \, b\beta} \qquad (75)$$

$$c_{B\alpha \, A\beta}^{a\alpha \, b\beta} = c_{A\alpha \, B\beta}^{b\alpha \, a\beta} \qquad (76)$$

$$c_{A\beta \, B\beta}^{a\beta \, b\beta} = c_{A\alpha \, B\alpha}^{a\alpha \, b\alpha} \qquad (77)$$

$$c_{A\alpha \, B\alpha}^{a\alpha \, b\alpha} = c_{A\alpha \, B\beta}^{a\alpha \, b\beta} - c_{A\alpha \, B\beta}^{b\alpha \, a\beta} \qquad (78)$$

$$\emptyset = f_{A\alpha}^{a\alpha} \qquad (79)$$

$$\emptyset = f_{A\alpha \, B\beta}^{a\alpha \, b\beta} \qquad (8\emptyset)$$

$$\emptyset = f_{A\alpha \, B\beta}^{b\alpha \, a\beta} \qquad (81)$$

Für eine Dublett-Referenzfunktion (Gl. (82)) finden wir eine größere Vielfalt an unterschiedlichen Einfach- und Doppelanregungen. Das einfach besetzte Ortsorbital ω kann als Loch-Index (mit α - Spin) oder als Teilchen-Index (mit β - Spin) auftreten.

Man findet interne Einfachanregungen, wie in Gl. (83) aufgezeigt. Das einfach besetzte Ortsorbital ω führt zum ersten Typ externer Einfachanregungen (Gl. (84)).

$$\Phi_{\varnothing} = \left| A \bar{A} B \bar{B} C \bar{C} \omega \right| \qquad (82)$$

$$\Phi_{A\beta}^{\omega\beta} = \left| A \bar{\omega} B \bar{B} C \bar{C} \omega \right| \qquad (83)$$

$$\Phi_{\omega\alpha}^{a\alpha} = \left| A \bar{A} B \bar{B} C \bar{C} a \right| \qquad (84)$$

Für die restlichen externen Einfachanregungen existiert eine Beziehung (Gl. (85)), die aufzeigt, daß die Forderung nach Spin-Eigenfunktionen mit einer Mischung von Einfach- und Doppelanregungen verbunden ist (auf der Spinorbital-Ebene).

Für semi-externe Doppelanregungen finden wir die Gl. (86). Externe Doppelanregungen, an denen das einfach besetzte Orbital ω beteiligt ist, führen zu der Beziehung (87).

$$c^{a\alpha\ \omega\beta}_{\omega\alpha\ A\beta} = c^{a\beta}_{A\beta} - c^{a\alpha}_{A\alpha} \qquad (85)$$

$$c^{a\beta\ \omega\beta}_{A\beta\ B\beta} = c^{a\alpha\ \omega\beta}_{A\alpha\ B\beta} - c^{a\alpha\ \omega\beta}_{B\alpha\ A\beta} \qquad (86)$$

$$c^{a\alpha\ b\alpha}_{\omega\alpha\ B\alpha} = c^{a\alpha\ b\beta}_{\omega\alpha\ B\beta} - c^{b\alpha\ a\beta}_{\omega\alpha\ B\beta} \qquad (87)$$

Schließlich finden wir für die restlichen externen Doppelanregungen fünf lineare Beziehungen, wie sie in (91) bis (95) angegeben sind. Die notwendigen Abkürzungen sind in (88), (89) und (9Ø) definiert.

$$c_1 = c^{a\alpha\ b\beta}_{A\alpha\ B\beta} \quad , \quad c_2 = c^{b\alpha\ a\beta}_{B\alpha\ A\beta} \qquad (88)$$

$$c_3 = c^{b\alpha\ a\beta}_{A\alpha\ B\beta} \quad , \quad c_4 = c^{a\alpha\ b\beta}_{B\alpha\ A\beta} \qquad (89)$$

$$c_5 = c^{a\alpha\ b\alpha}_{A\alpha\ B\alpha} \qquad (9Ø)$$

$$c^{a\beta\ b\beta}_{A\beta\ B\beta} = c_1 + c_2 - c_3 - c_4 - c_5 \qquad (91)$$

$$c^{a\alpha\ \omega\beta\ b\alpha}_{\omega\alpha\ A\beta\ B\alpha} = c_2 - c_4 - c_5 \qquad (92)$$

$$c^{b\alpha\ \omega\beta\ a\alpha}_{\omega\alpha\ B\beta\ A\alpha} = c_1 - c_3 - c_5 \qquad (93)$$

$$c^{a\alpha\ \omega\beta\ b\beta}_{\omega\alpha\ A\beta\ B\beta} = c_2 - c_3 - c_5 \qquad (94)$$

$$c^{b\alpha\ \omega\beta\ a\beta}_{\omega\alpha\ B\beta\ A\beta} = c_1 - c_4 - c_5 \qquad (95)$$

Anhand der Gln. (85) bis (95) wird deutlich (vgl. Kapitel II), daß die Forderung nach Spin-Eigenfunktionen das einfach besetzte Ortsorbital ω aus den Untermengen der Ortsorbitale ausschließt, für die die unitäre Invarianz jetzt definiert ist. Folglich fordert die Teilchenzahlkonsistenz, daß das Ortsorbital ω auf eines der nicht-wechselwirkenden Teilsysteme begrenzt ist.

Ein üblicherweise benutztes Verfahren, den Rechenaufwand herabzusetzen, der von offenschaligen Systemen hervorgerufen wird, ist durch das Konzept des "interacting space" gegeben (vgl. Bunge 197Ø, McLean & Liu 1973, Roos & Siegbahn 1977, Shavitt 1977). Im Rahmen dieser Idee wird angenommen, daß die Beziehungen (74) bis (78) auch für eine Dublett-Referenzfunktion gültig sind. Folglich werden dann die 2 plus 5 voneinander unabhängigen Stationaritätsbedingungen (für externe Einfach- und externe Doppelanregungen), die sich aus Gl. (85) und aus den Gln. (88), (89) und (9Ø) ergeben, durch Linearkombinationen dieser Stationaritätsbedingungen ersetzt, wie dies in den Gleichungen (96), (97) und (98) gezeigt wird.

$$Ø = f^{a\alpha}_{A\alpha} + f^{a\beta}_{A\beta} \tag{96}$$

$$Ø = f^{a\alpha\, b\beta}_{A\alpha\, B\beta} + f^{b\alpha\, a\beta}_{B\alpha\, A\beta} + f^{b\alpha\, a\beta}_{A\alpha\, B\beta} + f^{a\alpha\, b\beta}_{B\alpha\, A\beta} \tag{97}$$

$$Ø = f^{a\alpha\, b\beta}_{A\alpha\, B\beta} + f^{b\alpha\, a\beta}_{B\alpha\, A\beta} - f^{b\alpha\, a\beta}_{A\alpha\, B\beta} - f^{a\alpha\, b\beta}_{B\alpha\, A\beta} + 2\cdot f^{a\alpha\, b\alpha}_{A\alpha\, B\alpha} + 2\cdot f^{a\beta\, b\beta}_{A\beta\, B\beta} \tag{98}$$

Ähnliche Überlegungen können für Referenzdeterminanten mit zwei oder mehr einfach besetzten Ortsorbitalen angestellt werden.

VI. Lose gekoppelte Referenzdeterminanten

Sofern für eine geeignete Beschreibung eines Systems mehr als eine Referenzdeterminante benötigt wird, stellen wir zunächst genäherte Säkulargleichungen für jede der Referenzdeterminanten auf, wobei wir die Beziehungen verwenden, die in den voranstehenden Kapiteln beschrieben worden sind. Danach vereinigen wir diese voneinander unabhängigen Gleichungssysteme, wobei wir ein einziges Gleichungssystem konstruieren, das sich dazu eignet, die Energie und die CI-Koeffizienten für das gesamte Problem zu definieren, also für ein Problem mit einer Multikonfigurations-Referenzfunktion.

VI.Ø. Getrennte Mengen von Stationaritätsbedingungen als Ausgangspunkt

Sofern mehreren Determinanten eine große Bedeutung zukommt, benutzen wir jede dieser Determinanten als Referenzdeterminante für die Definition je einer Menge von Stationaritätsbedingungen (Gln. (99), (1ØØ); vgl. Gln. (9), (12)). Jede einzelne Menge von Testfunktionen Φ_I setzt sich aus der betreffenden Referenzdeterminante $\Phi_{Ø,\varkappa}$ und den entsprechenden Einfachanregungen $\Phi^a_{A,\varkappa}$ und Doppelanregungen $\Phi^{ab}_{AB,\varkappa}$ zusammen.

$$f_I(\varkappa) = \langle \Phi_I | H | \Psi(\varkappa) \rangle - E(\varkappa) \cdot \langle \Phi_I | \Psi(\varkappa) \rangle \qquad (99)$$

$$Ø = f_I(\varkappa) \qquad (1ØØ)$$

VI. 1. Die Einführung einer gemeinsamen Normierung

Wir nehmen nun an, daß die Koeffizienten $c_{\emptyset,\varkappa}$, die den Referenzfunktionen $\Phi_{\emptyset,\varkappa}$ zugeordnet sind, nicht mehr den Wert +1 haben (siehe Gl. (17)). Wir führen die in Gl. (1Ø1) angegebene Normierung ein, wobei die Produkte $c_{\emptyset,\varkappa}\, c_{\emptyset,\varkappa}$ das Gewicht der entsprechenden Determinanten wiederspiegeln. Gleichzeitig ersetzen wir die Energien $E(\varkappa)$ in Gl. (99) durch eine gemeinsame Energie E, wie dies in Gl. (1Ø2) gezeigt wird. Auf diese Weise bleibt die Anzahl der Gleichungen mit der Anzahl der Variablen in Übereinstimmung.

$$\sum_{\varkappa} c_{\emptyset,\varkappa} \cdot c_{\emptyset,\varkappa} = 1 \qquad (1Ø1)$$

$$f_{\emptyset,\varkappa} = \langle \Phi_{\emptyset,\varkappa} | H | \Phi_{\emptyset,\varkappa} \rangle \cdot c_{\emptyset,\varkappa} + \sum \langle \Phi_{\emptyset,\varkappa} | H | \Phi^{a}_{A,\varkappa} \rangle \cdot c^{a}_{A,\varkappa}$$

$$+ (1/4) \cdot \sum \langle \Phi_{\emptyset,\varkappa} | H | \Phi^{ab}_{AB,\varkappa} \rangle \cdot c^{ab}_{AB,\varkappa} - E \cdot c_{\emptyset,\varkappa} \qquad (1Ø2)$$

VI. 2. Die gemeinsame Energie

Die Wechselwirkungsfunktionen für die Referenzdeterminanten werden, so wie sie in Gl. (1Ø2) definiert sind, dazu verwendet, die gemeinsame Energie zu berechnen (Gln. (1Ø3), (1Ø4); siehe auch Gln. (16), (18)).

$$E = \sum_{\varkappa} (f_{\emptyset,\varkappa} + E \cdot c_{\emptyset,\varkappa}) \cdot c_{\emptyset,\varkappa} \qquad (1Ø3)$$

$$E = \sum_{\varkappa} \langle \Phi_{\emptyset,\varkappa} | H | \Phi_{\emptyset,\varkappa} \rangle \cdot c_{\emptyset,\varkappa} \cdot c_{\emptyset,\varkappa} + \sum_{\varkappa} \sum \langle \Phi_{\emptyset,\varkappa} | H | \Phi^{a}_{A,\varkappa} \rangle \cdot c^{a}_{A,\varkappa} \cdot c_{\emptyset,\varkappa}$$

$$+ (1/4) \cdot \sum_{\varkappa} \sum \langle \Phi_{\emptyset,\varkappa} | H | \Phi^{ab}_{AB,\varkappa} \rangle \cdot c^{ab}_{AB,\varkappa} \cdot c_{\emptyset,\varkappa} \qquad (1Ø4)$$

VI. 3. Anregungen des gleichen Typs

Wir definieren eine Multikonfigurations-Referenzfunktion $\Phi_{\varnothing}$, wie sie in Gl. (1Ø5) angegeben ist. Sind die Spinorbitale A , B in allen Referenzdeterminanten $\Phi_{\varnothing,\varkappa}$ besetzt, und sind die Spinorbitale a , b in allen Referenzdeterminanten unbesetzt, so können wir Funktionen definieren, die bezüglich der Multikonfigurations-Referenzfunktion Einfachanregungen Φ_A^a (Gl. (1Ø6)) oder Doppelanregungen Φ_{AB}^{ab} (Gl. (1Ø7)) darstellen. Wir nehmen nun an, daß die übrigen Linearkombinationen der einfach angeregten Determinanten $\Phi_{A,\varkappa}^a$ und der doppelt angeregten Determinanten $\Phi_{AB,\varkappa}^{ab}$ von untergeordneter Bedeutung sind. Daher führen wir die Näherungen (1Ø8) und (1Ø9) ein.

$$\Phi_{\varnothing} = \sum_{\varkappa} \Phi_{\varnothing,\varkappa} \cdot c_{\varnothing,\varkappa} \quad , \quad \langle \Phi_{\varnothing} \mid \Phi_{\varnothing} \rangle = 1 \qquad (1Ø5)$$

$$\Phi_A^a = \sum_{\varkappa} \Phi_{A,\varkappa}^a \cdot c_{\varnothing,\varkappa} \quad , \quad \langle \Phi_A^a \mid \Phi_A^a \rangle = 1 \qquad (1Ø6)$$

$$\Phi_{AB}^{ab} = \sum_{\varkappa} \Phi_{AB,\varkappa}^{ab} \cdot c_{\varnothing,\varkappa} \quad , \quad \langle \Phi_{AB}^{ab} \mid \Phi_{AB}^{ab} \rangle = 1 \qquad (1Ø7)$$

$$c_{A,\varkappa}^a = c_A^a \cdot c_{\varnothing,\varkappa} \qquad (1Ø8)$$

$$c_{AB,\varkappa}^{ab} = c_{AB}^{ab} \cdot c_{\varnothing,\varkappa} \qquad (1Ø9)$$

Die Gleichungen (1Ø8) und (1Ø9) führen in Verbindung mit Gl. (1Ø1) zu den Ausdrücken (11Ø) und (111). Das Symbol Σ' deutet an, daß sich die Summation auf jene $\varkappa$ beschränkt, für die $c^{a}_{A,\varkappa}$ (oder $c^{ab}_{AB,\varkappa}$) tatsächlich definiert ist.

$$c^{a}_{A} = \sum_{\varkappa}{}' c^{a}_{A,\varkappa} \cdot c_{\varnothing,\varkappa} \; / \; \left[\sum_{\varkappa}{}' c_{\varnothing,\varkappa} \, c_{\varnothing,\varkappa} \right] \qquad (11Ø)$$

$$c^{ab}_{AB} = \sum_{\varkappa}{}' c^{ab}_{AB,\varkappa} \cdot c_{\varnothing,\varkappa} \; / \; \left[\sum_{\varkappa}{}' c_{\varnothing,\varkappa} \, c_{\varnothing,\varkappa} \right] \qquad (111)$$

Wir erweitern diese Näherungen (Gln. (11Ø), (111)) auf alle Spinorbitale A, B, die in irgendeiner Referenzdeterminante $\Phi_{\varnothing,\varkappa}$ besetzt sind, und auf alle Spinorbitale a, b, die in irgendeiner Referenzdeterminante unbesetzt sind.

VI. 4. Näherungen für Dreifach- und Vierfachanregungen

Die Näherungen für Dreifach- und Vierfachanregungen, die in (58), (59), (61) und (66) angegeben worden sind, werden nun für Systeme mit mehr als einer Referenzdeterminante umformuliert (Gln. (112), (113), (114) und (115)). Die Koeffizienten c^{a}_{A} und c^{ab}_{AB} werden aus den Gleichungen (11Ø) und (111) übernommen.

Dieser Näherungsweg ist nicht auf CEPA-Ø und CEPA-U begrenzt. Er läßt sich auch auf CPMET (siehe Gln. (4Ø) bis (47)) und auf ACCD (wie es von Chiles und Dykstra 1981 definiert wurde) anwenden.

$$\langle \Phi_{\emptyset,\varkappa} | H | \Phi^{ab}_{AB,\varkappa} \rangle \cdot c^{abg}_{ABG,\varkappa} = \langle \Phi_{\emptyset,\varkappa} | H | \Phi^{ab}_{AB,\varkappa} \rangle \cdot c^{ab}_{AB} \cdot c^{g}_{G} \cdot c_{\emptyset,\varkappa} \qquad (112)$$

CEPA-Ø :

$$\langle \Phi_{\emptyset,\varkappa} | H | \Phi^{ab}_{AB,\varkappa} \rangle \cdot c^{abfg}_{ABFG,\varkappa} = \langle \Phi_{\emptyset,\varkappa} | H | \Phi^{ab}_{AB,\varkappa} \rangle \cdot c^{ab}_{AB} \cdot c^{fg}_{FG} \cdot c_{\emptyset,\varkappa} \qquad (113)$$

CEPA-U :

$$\langle \Phi_{\emptyset,\varkappa} | H | \Phi^{ab}_{AB,\varkappa} \rangle \cdot c^{abfg}_{ABFG,\varkappa} = \langle \Phi_{\emptyset,\varkappa} | H | \Phi^{ab}_{AB,\varkappa} \rangle \cdot (c^{ab}_{AB} \cdot c^{fg}_{FG} - c^{fg}_{AB} \cdot c^{ab}_{FG}) \cdot c_{\emptyset,\varkappa} \qquad (114)$$

$$\begin{aligned} c^{abc}_{ABC,\varkappa} = c_{\emptyset,\varkappa} \cdot \Big[& + c^{ab}_{AB} \cdot c^{c}_{C} + c^{ca}_{AB} \cdot c^{b}_{C} + c^{bc}_{AB} \cdot c^{a}_{C} \\ & + c^{ab}_{CA} \cdot c^{c}_{B} + c^{ca}_{CA} \cdot c^{b}_{B} + c^{bc}_{CA} \cdot c^{a}_{B} \\ & + c^{ab}_{BC} \cdot c^{c}_{A} + c^{ca}_{BC} \cdot c^{b}_{A} + c^{bc}_{BC} \cdot c^{a}_{A} \\ & - 2 \cdot (c^{a}_{A} \cdot c^{b}_{B} \cdot c^{c}_{C} + c^{c}_{A} \cdot c^{a}_{B} \cdot c^{b}_{C} + c^{b}_{A} \cdot c^{c}_{B} \cdot c^{a}_{C}) \\ & + 2 \cdot (c^{c}_{A} \cdot c^{b}_{B} \cdot c^{a}_{C} + c^{b}_{A} \cdot c^{a}_{B} \cdot c^{c}_{C} + c^{a}_{A} \cdot c^{c}_{B} \cdot c^{b}_{C}) \Big] \end{aligned} \qquad (115)$$

Dominiert eine der Referenzdeterminanten ($c_{\emptyset,\varkappa} \approx 1$), so sind diese Näherungen mit den Näherungen identisch, die für ein System mit einer einzigen Referenzdeterminante angegeben wurden (Kapitel IV), d.h. die Näherungen in (112) bis (115) weisen das richtige asymptotische Verhalten auf.

Wir nehmen nun an, daß die in Gl. (116) angegebene Identität für jedes $\varkappa$ und jedes μ gültig ist. Wir verknüpfen Gl. (99) mit

dem Ausdruck für die Energie (Gl. (1Ø4)). Weiterhin werden die Näherungen (112) bis (115) berücksichtigt, ebenso wie (1Ø8) und (1Ø9). Es ergeben sich so Stationaritätsbedingungen, die in (117) bis (12Ø) aufgeführt sind (vgl. mit (62) bis (69)).

$$\langle \Phi_{\varnothing,\varkappa} | H | \Phi^{ab}_{AB,\varkappa} \rangle = \langle \Phi_{\varnothing,\mu} | H | \Phi^{ab}_{AB,\mu} \rangle \qquad (116)$$

$$\begin{aligned} f^{g}_{G,\varkappa} = {} & \langle \Phi^{g}_{G,\varkappa} | H | \Phi_{\varnothing,\varkappa} \rangle \cdot c_{\varnothing,\varkappa} + \Sigma \langle \Phi^{g}_{G,\varkappa} | H | \Phi^{a}_{A,\varkappa} \rangle \cdot c^{a}_{A,\varkappa} \\ & + (1/4) \cdot \Sigma \langle \Phi^{g}_{G,\varkappa} | H | \Phi^{ab}_{AB,\varkappa} \rangle \cdot c^{ab}_{AB,\varkappa} \\ & - \sum_{\mu} \langle \Phi_{\varnothing,\mu} | H | \Phi_{\varnothing,\mu} \rangle \cdot c_{\varnothing,\mu} \cdot c_{\varnothing,\mu} \cdot c^{g}_{G,\varkappa} \\ & - \sum_{\mu} \Sigma \langle \Phi_{\varnothing,\mu} | H | \Phi^{a}_{A,\mu} \rangle \cdot c^{a}_{A,\mu} \cdot c_{\varnothing,\mu} \cdot c^{g}_{G,\varkappa} \end{aligned} \qquad (117)$$

CEPA-U:

$$\begin{aligned} f^{fg}_{FG,\varkappa} = {} & \langle \Phi^{fg}_{FG,\varkappa} | H | \Phi_{\varnothing,\varkappa} \rangle \cdot c_{\varnothing,\varkappa} + \Sigma \langle \Phi^{fg}_{FG,\varkappa} | H | \Phi^{a}_{A,\varkappa} \rangle \cdot c^{a}_{A,\varkappa} \\ & + (1/4) \cdot \Sigma \langle \Phi^{fg}_{FG,\varkappa} | H | \Phi^{ab}_{AB,\varkappa} \rangle \cdot c^{ab}_{AB,\varkappa} \\ & + (1/36) \cdot \Sigma \langle \Phi^{fg}_{FG,\varkappa} | H | \Phi^{abc}_{ABC,\varkappa} \rangle \cdot c^{abc}_{ABC,\varkappa} \\ & - (1/4) \cdot \Sigma \langle \Phi_{\varnothing,\varkappa} | H | \Phi^{ab}_{AB,\varkappa} \rangle \cdot c^{fg}_{AB} \cdot c^{ab}_{FG} \cdot c_{\varnothing,\varkappa} \\ & - \sum_{\mu} \langle \Phi_{\varnothing,\mu} | H | \Phi_{\varnothing,\mu} \rangle \cdot c_{\varnothing,\mu} \cdot c_{\varnothing,\mu} \cdot c^{fg}_{FG,\varkappa} \\ & - \sum_{\mu} \Sigma \langle \Phi_{\varnothing,\mu} | H | \Phi^{a}_{A,\mu} \rangle \cdot c^{a}_{A,\mu} \cdot c_{\varnothing,\mu} \cdot c^{fg}_{FG,\varkappa} \end{aligned} \qquad (118)$$

$$\emptyset = f^{g}_{G,\varkappa} \qquad (119)$$

$$\emptyset = f^{fg}_{FG,\varkappa} \qquad (12\emptyset)$$

Wenn wir alle Einfachanregungen vernachlässigen wollen ($f^{g}_{G,\varkappa} = \emptyset$, $c^{g}_{G,\varkappa} = \emptyset$) , so müssen wir die Gl. (118) durch die Gl. (121) ersetzen.

CEPA-U , keine Einfachanregungen :

$$f^{fg}_{FG,\varkappa} = \langle \Phi^{fg}_{FG,\varkappa} | H | \Phi_{\emptyset,\varkappa} \rangle \cdot c_{\emptyset,\varkappa} + (1/4) \cdot \Sigma \langle \Phi^{fg}_{FG,\varkappa} | H | \Phi^{ab}_{AB,\varkappa} \rangle \cdot c^{ab}_{AB,\varkappa}$$

$$- (1/4) \cdot \Sigma \langle \Phi_{\emptyset,\varkappa} | H | \Phi^{ab}_{AB,\varkappa} \rangle \cdot c^{fg}_{AB} \cdot c^{ab}_{FG} \cdot c_{\emptyset,\varkappa}$$

$$- \sum_{\mu} \langle \Phi_{\emptyset,\mu} | H | \Phi_{\emptyset,\mu} \rangle \cdot c_{\emptyset,\mu} \cdot c_{\emptyset,\mu} \cdot c^{fg}_{FG,\varkappa} \qquad (121)$$

VI. 5. Gemeinsame Testfunktionen

Es ist denkbar, daß die gleiche Testfunktion Φ_I in verschiedenen Mengen von Stationaritätsbedingungen auftritt (vgl. Gln. (99) , (1ØØ)) . Die Testfunktion Φ_I kann z.B. in bezug auf eine Referenzfunktion $\Phi_{\emptyset,\varkappa}$ als Doppelanregung und in bezug auf eine andere Referenzfunktion $\Phi_{\emptyset,\mu}$ als Einfachanregung auftreten, und sie kann sogar mit einer weiteren Referenzfunktion $\Phi_{\emptyset,\nu}$ identisch sein. Dies wird in Gl. (122) angedeutet. Immer wenn die gleiche Testfunktion in verschiedenen Mengen von Stationaritätsbedingungen auftritt, ersetzen wir die entsprechenden Wechselwirkungsfunktionen $f_I(\varkappa)$ durch eine einzige Wechselwirkungsfunktion f_I . Für den Fall, daß die Testfunktion mit einer der Referenzfunktionen identisch

ist, wird die Wechselwirkungsfunktion dieser Referenzfunktion gewählt. In den anderen Fällen werden die verschiedenen Wechselwirkungsfunktionen $f_I(\varkappa)$ dazu verwendet, eine gemittelte Funktion f_I zu berechnen, wobei das Symbol Σ' andeutet, daß sich die Summation auf jene $\varkappa$ beschränkt, für die $f_I(\varkappa)$ tatsächlich definiert ist (Gl. (123)).

Mit Gl. (124) und mit der Beziehung (125) für die CI-Koeffizienten bleibt die Gesamtzahl der Gleichungen mit der Gesamtzahl der Variablen in Übereinstimmung.

$$\pm \Phi^{ab}_{AB,\varkappa} = \pm \Phi^{d}_{D,\mu} = \Phi_{\varnothing,\nu} = \ldots = \Phi_I \qquad (122)$$

IF

$$\Phi_I = \Phi_{\varnothing,\nu}$$

THEN

$$f_I = f_I(\nu)$$

ELSE

$$f_I = \Sigma'_{\varkappa} c_{\varnothing,\varkappa} \cdot c_{\varnothing,\varkappa} \cdot f_I(\varkappa) \;/\; \left[\Sigma'_{\varkappa} c_{\varnothing,\varkappa} \cdot c_{\varnothing,\varkappa} \right]$$

FI. (123)

$$\varnothing = f_I \qquad (124)$$

$$\pm c^{ab}_{AB,\varkappa} = \pm c^{d}_{D,\mu} = c_{\varnothing,\nu} = \ldots = c_I \qquad (125)$$

VI. 6. Weitere gemeinsame CI - Koeffizienten

Funktionen, die in einigen Stationaritätsbedingungen als Dreifach- oder Vierfachanregungen auftreten, können in anderen Mengen von Stationaritätsbedingungen auch als Testfunktionen Φ_I , d.h. als Doppelanregungen, Einfachanregungen oder sogar Referenzfunktionen auftreten. In diesen Fällen sind wir in der Lage, die Verwendung von Näherungen für die CI - Koeffizienten zu vermeiden. Dies wird in (126) und (127) angedeutet.

IF

$$\Phi^{abd}_{ABD,\varkappa} = \left\{ \pm\Phi^{fg}_{FG,\mu} \text{ or } \pm\Phi^{g}_{G,\mu} \text{ or } \pm\Phi_{\varnothing,\mu} \right\}$$

THEN

$$c^{abd}_{ABD,\varkappa} = \left\{ \pm c^{fg}_{FG,\mu} \text{ or } \pm c^{g}_{G,\mu} \text{ or } \pm c_{\varnothing,\mu} \right\}$$

ELSE

es ist Gl. (112) oder Gl. (115) anzuwenden

FI . (126)

IF

$$\Phi^{abcd}_{ABCD,\varkappa} = \left\{ \pm\Phi^{fg}_{FG,\mu} \text{ or } \pm\Phi^{g}_{G,\mu} \text{ or } \pm\Phi_{\varnothing,\mu} \right\}$$

THEN

$$c^{abcd}_{ABCD,\varkappa} = \left\{ \pm c^{fg}_{FG,\mu} \text{ or } \pm c^{g}_{G,\mu} \text{ or } \pm c_{\varnothing,\mu} \right\}$$

ELSE

es ist Gl. (113) oder Gl. (114) anzuwenden

FI . (127)

Diese Fallunterscheidungen ((126) , (127)) erhöhen die Komplexität

der Gleichungen (117), (118) und (121), in denen die Näherungen (112) bis (115) ohne Ausnahme angewendet wurden (siehe auch die Gln. (48) bis (51)).

Benutzen wir CEPA-Ø oder CEPA-U, so sollten wir jedoch für die Koeffizienten $c^{abc}_{ABC,\varkappa}$ stets die genäherte Darstellung wählen, wie sie in Gl. (115) definiert ist, da die Beiträge der "linked" Anteile der Dreifachanregungen bereits durch Gl. (113) bzw. durch Gl. (114) simuliert werden.

Andererseits erfordert die Erweiterung von CPMET oder ACCD auf Mehrkonfigurations-Referenzfunktionen (eine Erweiterung, deren Durchführung weitgehend parallel zu dem hier in (99) bis (127) beschriebenen Verfahren verläuft) die strikte Anwendung von (126).

VI. 7. Erste numerische Ergebnisse

Die ersten Rechnungen sind mit recht begrenzten Basissätzen an drei unterschiedlichen Systemen durchgeführt worden (Tabellen 2 , 3 , 4 , 5 und 6). Das verwendete Rechenprogramm benutzt Spinorbitale, d.h. in bezug auf die oben vorgestellten Formeln sind keine Vereinfachungen vorgenommen worden. Aus Gründen, die schon erläutert worden sind, ist der Ausdruck (126) nicht mitberücksichtigt worden.

Alle Ergebnisse werden mit der jeweiligen vollständigen CI - Rechnung verglichen, also mit dem internen Standard für den betreffenden atomaren Basissatz.

Im Falle des dissoziierenden B-H - Moleküls führt das Einkonfigurations - CEPA-U mit Doppelanregungen und insbesondere das Einkonfigurations - CEPA-U mit Einfach- und Doppelanregungen bereits zu sehr befriedigenden Ergebnissen. Jedoch zeigen die Ergebnisse, die mit CEPA-Ø - Rechnungen erhalten werden, daß die mathematische Stabilität durch ein Mehrkonfigurations-Verfahren (mit lose gekoppelten Referenzdeterminanten, wie oben beschrieben) beträchtlich verbessert werden kann.

Das Mehrkonfigurations - CEPA-U (mit Doppelanregungen) gibt den mit vollständiger CI erhaltenen Sattelpunkt für die symmetrieverbotene Reaktion $Be + H_2 \longrightarrow BeH_2$ ($R_{H-H} = 2.38$ a.u. , $R_{Be-H_2} = 2.76$ a.u.) nahezu exakt wieder, während eine MCSCF - Beschreibung zu größeren Abweichungen führt ($R_{H-H} = 2.15$ a.u. , $R_{Be-H_2} = 2.52$ a.u.).

Die berechnete Energiedifferenz zwischen zwei Elektronenzuständen des Sauerstoffatoms zeigt auf, daß Einfachanregungen (die auf der Ebene von Spinorbitalen definiert sind) bei offenschaligen Systemen recht wichtig werden können. Hier sind zum erstenmal Einfachanregungen bei einer Mehrkonfigurations - CEPA-U - Rechnung mitberücksichtigt worden

Tabelle 2.

R_{B-H} (a.u.)	full CI (a.u.)	CPMET (D) ($1Ø^{-6}$ a.u.)	ACCD ($1Ø^{-6}$ a.u.)	CEPA-Ø (D) ($1Ø^{-6}$ a.u.)	CEPA-U (D) ($1Ø^{-6}$ a.u.)
1.64	-25.Ø46665	+ 15Ø3	+ 1388	- 14Ø2	+ 1273
1.87	-25.1158Ø4	+ 1485	+ 1394	- 14Ø9	+ 1223
2.1Ø	-25.146125	+ 1446	+ 1372	- 1493	+ 1149
2.33	-25.155523	+ 1398	+ 1333	- 1655	+ 1Ø59
2.56	-25.154117	+ 1423	+ 1355	- 1825	+ 1Ø33
2.79	-25.147516	+ 1639	+ 1553	- 1887	+ 1187
3.25	-25.129Ø54	+ 2351	+ 2172	- 2Ø7Ø	+ 1733
3.71	-25.1Ø9942	+ 2979	+ 2625	- 33Ø3	+ 21Ø2
4.17	-25.Ø92886	+ 3474	+ 2866	- 689Ø	+ 2212
4.63	-25.Ø79152	+ 38Ø5	+ 2888	- 15384	+ 2Ø3Ø
5.55	-25.Ø62512	+ 3961	+ 254Ø	- 68643	+ 1Ø48
6.47	-25.Ø55976	+ 3934	+ 2439	- 246Ø93	+ 227
4Ø.ØØ	-25.Ø53Ø76	+ 4236	+ 35Ø9	out of range	- 217

Tabelle 2. Abweichungen vom Ergebnis der vollständigen CI für das B-H - Molekül (7s3p / 4s - Basis, kontrahiert zu 3s2p / 1s) bei unterschiedlichen Kernabständen. Die Rechnungen mit CPMET (D) (oder CCD), ACCD (" Approximated CCD "), CEPA-Ø (oder lineares CPMET, L-CPMET) und CEPA-U (D) sind mit einer einzelnen Referenzdeterminante durchgeführt worden.

Das 1s - Rumpforbital ist von der Berechnung der Korrelationsenergie ausgenommen worden. Alle Orbitale sind einer MCSCF - Rechnung mit den folgenden zwei Funktionen entnommen worden

$$\Phi_{ø,1} = (1\sigma)^2 (2\sigma)^2 (3\sigma)^2 \ , \ \Phi_{ø,2} = (1\sigma)^2 (2\sigma)^2 (4\sigma)$$

Tabelle 3.

R_{B-H} (a.u.)	MCSCF (10^{-6} a.u.)	MC-CI (D) (10^{-6} a.u.)	MC-CEPA-Ø (D) (10^{-6} a.u.)	MC-CEPA-U (D) (10^{-6} a.u.)
1.64	+ 42156	+ 1871	- 1729	+ 12Ø5
1.87	+ 443Ø3	+ 1932	- 1734	+ 113Ø
2.1Ø	+ 46667	+ 1982	- 1876	+ 976
2.33	+ 48982	+ 1981	- 2161	+ 75Ø
2.56	+ 5Ø734	+ 1747	- 2274	+ 713
2.79	+ 51357	+ 1383	- 2124	+ 895
3.25	+ 49844	+ 1142	- 2871	+ 66Ø
3.71	+ 4777Ø	+ 1Ø92	- 44Ø5	- 79
4.17	+ 46411	+ 1Ø89	- 5395	- 572
4.63	+ 45381	+ 1Ø95	- 5646	- 75Ø
5.55	+ 43348	+ 972	- 4413	- 434
6.47	+ 41965	+ 785	- 2667	+ 144
4Ø.ØØ	+ 41235	+ 635	- 164Ø	+ 44Ø

Tabelle 3. Rechnungen mit zwei Referenzfunktionen, $\Phi_{ø,1}$ und $\Phi_{ø,2}$. Abweichungen von der Energie der vollständigen CI für das B-H-Molekül bei unterschiedlichen Kernabständen (vgl. Tabelle 2).

Die dem Variationsprinzip gerecht werdende MC-CI (D) - Rechnung berücksichtigt alle Doppelanregungen, die sich aus den betrachteten Referenz-Determinanten erzeugen lassen.

Tabelle 4.

R_{B-H} (a.u.)	CI (D) $\Phi_{ø,1}$ ($1ø^{-6}$ a.u.)	CI (SD) $\Phi_{ø,1}$ ($1ø^{-6}$ a.u.)	MC-CI (SD) $\Phi_{ø,1}$, $\Phi_{ø,2}$ ($1ø^{-6}$ a.u.)	CEPA-U (SD) $\Phi_{ø,1}$ ($1ø^{-6}$ a.u.)
1.64	+ 2378	+ 1926	+ 1699	+ 656
1.87	+ 2491	+ 2ø45	+ 1768	+ 624
2.1ø	+ 26øø	+ 2174	+ 18ø4	+ 58ø
2.33	+ 2728	+ 2338	+ 1755	+ 527
2.56	+ 2972	+ 2563	+ 15ø3	+ 435
2.79	+ 3459	+ 2878	+ 1127	+ 31ø
3.25	+ 49ø5	+ 3824	+ 75ø	+ 155
3.71	+ 661ø	+ 5228	+ 642	+ 121
4.17	+ 8622	+ 714ø	+ 6ø3	+ 99
4.63	+ 1ø915	+ 9515	+ 591	+ 91
5.55	+ 15616	+ 14731	+ 581	+ 69
6.47	+ 19352	+ 18927	+ 563	- 118
4ø.øø	+ 25258	+ 252ø8	+ 546	- 419

Tabelle 4. Der Einfluß von Einfachanregungen. Abweichungen von der Energie der vollständigen CI für Rechnungen mit einer oder zwei Referenzfunktionen (vgl. Tabelle 2, Tabelle 3)

Tabelle 5.

R_{H-H} (a.u.)	R_{Be-H_2} (a.u.)	full CI (a.u.)	MCSCF (10^{-6} a.u.)	MC-CEPA-U (D) (10^{-6} a.u.)	MC-CEPA-U (D) $c_{ø,1} / c_{ø,2}$
1.4Ø	4Ø.ØØ	-15.74Ø1Ø1	+ 54272	+ 147	- Ø.182
2.4Ø	3.Ø5	-15.628467	+ 71985	+ 752	- Ø.427
2.7Ø	3.ØØ	-15.616455	+ 7929Ø	+ 1986	- 1.Ø32
3.ØØ	2.95	-15.623358	+ 8Ø919	+ 2211	- 2.4Ø7
2.1Ø	2.9Ø	-15.638275	+ 64456	+ 471	- Ø.376
2.4Ø	2.85	-15.62Ø2Ø3	+ 69598	+ 1355	- Ø.8ØØ
2.7Ø	2.8Ø	-15.624273	+ 74341	+ 4Ø52	- 2.258
2.ØØ	2.75	-15.632951	+ 61393	+ 517	- Ø.432
2.3Ø	2.7Ø	-15.619264	+ 65621	+ 2334	- 1.Ø8Ø
2.6Ø	2.65	-15.629915	+ 69948	+ 4126	- 3.Ø15
1.9Ø	2.6Ø	-15.625Ø92	+ 58437	+ 634	- Ø.5Ø4
2.2Ø	2.55	-15.617585	+ 6234Ø	+ 3696	- 1.446
2.5Ø	2.5Ø	-15.634Ø12	+ 66445	+ 3968	- 3.849
5.ØØ	Ø.ØØ	-15.8Ø4Ø41	+ 54687	+ 3187	- 16.348

Tabelle 5. Abweichungen von der Energie der vollständigen CI für die Energiefläche $Be + H_2 \longrightarrow BeH_2$ in der Nähe des Sattelpunktes (C_{2v} - Symmetrie; 7s3p / 4s2p - Basis, kontrahiert zu 3s1p / 1s1p). Der Quotient der dominierenden CI - Koeffizienten ist in der letzten Spalte aufgeführt.

Die Molekülorbitale sind von der MCSCF - Rechnung übernommen worden. Das 1s - Rumpforbital ist von der Berechnung der Korrelationsenergie ausgenommen worden. Die MCSCF - Konfigurationen und die Referenzfunktionen sind wie folgt definiert

$\Phi_{ø,1} = (1a_1)^2 (1b_1)^2$ und $\Phi_{ø,2} = (1a_1)^2 (2a_1)^2$.

Tabelle 6 .

Zustand	^3P		^1D
full CI (a.u.)	-74.859773	full CI (a.u.)	-74.779658
SCF (10^{-6} a.u.)	+ 6540Ø	MCSCF (10^{-6} a.u.)	+ 6655Ø
CEPA-U (D) (10^{-6} a.u.)	+ 2586	MC-CEPA-U (D) (10^{-6} a.u.)	- 529
CEPA-U (SD) (10^{-6} a.u.)	- 134	MC-CEPA-U (SD) (10^{-6} a.u.)	- 572

Tabelle 6 . Abweichungen von der Energie der vollständigen CI für zwei Elektronenzustände (^3P und ^1D) des Sauerstoffatoms (9s5p1d - Basis, kontrahiert zu 3s1p1d) .

Die Referenzdeterminanten für den ^1D - Zustand sind wie folgt definiert

$$\Phi_{Ø,1} = (1s)^2 (2s)^2 (z)^2 (x)^2 \quad ,$$

$$\Phi_{Ø,2} = (1s)^2 (2s)^2 (z)^2 (y)^2 \quad ,$$

$$\Phi_{Ø,3} = (1s)^2 (2s)^2 (x)^2 (y)^2 \quad .$$

VII. Schlußbetrachtungen

In bezug auf die Teilchenzahlkonsistenz, wie sie im Kapitel I definiert wurde, kann die Berücksichtigung von Einfachanregungen einige Schwierigkeiten mit sich bringen, da zwei voneinander unabhängige Einfachanregungen stets zu einer Doppelanregung Anlaß geben.

Die CPMET - Näherung stellt einen Prototyp für teilchenzahlkonsistente und unitär invariante Methoden dar. Daher wurde die CPMET - Methode ausgewählt, um zu veranschaulichen, welche Anforderungen von teilchenzahlkonsistenten Methoden erfüllt werden müssen (vgl. Kapitel III). Im folgenden Kapitel wurden dann zwei teilchenzahlkonsistente und unitär invariante Methoden studiert (CEPA-Ø und CEPA-U), die weniger rechenzeitaufwendig sind als CPMET. Es ist von Interesse, daß die entsprechenden Stationaritätsbedingungen Glieder enthalten, die sich als "unverknüpft" ("unlinked") klassifizieren lassen, und die für die Teilchenzahlkonsistenz von großer Bedeutung sind.

Im Kapitel V wurden weitere Punkte behandelt, die Spin-Eigenfunktionen und den "aktiven" Teil des Hilbertraumes ("interacting space") zum Inhalt hatten.

Schließlich haben wir die Methode der lose gekoppelten Referenzfunktionen vorgestellt, die sich dazu eignet, die vorliegenden Gleichungen auf Probleme mit Multikonfigurations-Referenzfunktionen auszudehnen. Insbesondere bei diesen Problemen ist es wünschenswert, von Näherungen auszugehen, die erheblich weniger zeitaufwendig sind als CPMET. Erste numerische Ergebnisse, die mit der so definierten Multikonfigurations - CEPA-U - Näherung erhalten wurden, zeigen nur geringe Abweichungen von den Ergebnissen der vollständigen CI.

Literatur

Ahlrichs R., Lischka H., Staemmler V., Kutzelnigg W. 1975, J. Chem. Phys. 62 1225.

Ahlrichs R., Zirz C. 1979, Comput. Phys. Commun. 17 31.

Bartlett R. J., Purvis G. D. 1978, Intern. J. Quantum Chem 14 561.

Bartlett R. J., Shavitt I., Purvis G. D. 1979, J. Chem. Phys. 71 281.

Bartlett R. J., Purvis G. D. 198Ø, Physica Scripta 21 255.

Bunge A. 197Ø, J. Chem. Phys. 53 2Ø.

Chiles R. A., Dykstra C. E. 1981, Chem. Phys. Lett. 8Ø 69.

Čížek J. 1966, J. Chem. Phys. 45 4256.

Čížek J. 1969, Adv. Chem. Phys. 14 35.

Čížek J., Paldus J. 1971, Intern. J. Quantum Chem. 5 359.

Čížek J., Paldus J. 198Ø, Physica Scripta 21 251.

Coester F. 1958, Nucl. Phys. 7 421.

Coester F., Kuemmel H. 196Ø, Nucl. Phys. 17 477.

Dykstra C. E., Schaefer H. F., Meyer W. 1976, J. Chem. Phys. 65 274Ø.

Kutzelnigg W. 1977, Modern theoretical chemistry, vol. 3, ed. Schaefer H. F. (Plenum Press, New York) p. 172.

Lindgren I. 1978, Intern. J. Quantum Chem. Symp. 12 33.

McLean A. D., Liu B. 1973, J. Chem. Phys. 58 1Ø66.

Meyer W. 1971, Intern. J. Quantum Chem. Symp. 5 341.

Meyer W. 1973, J. Chem. Phys. 58 1Ø17.

Meyer W. 1974, Theoret. Chim. Acta (Berl.) 35 277.

Meyer W. 1976, J. Chem. Phys. 64 29Ø1.

Meyer W. 1977, Modern theoretical chemistry, vol. 3, ed. Schaefer H. F. (Plenum Press, New York) p. 413.

Nesbet R. K. 1965, Adv. Chem. Phys. 9 321.

Nesbet R. K. 1969, Adv. Chem. Phys. 14 1.

Pople J. A., Binkley J. S., Seeger R. 1976, Intern. J. Quantum Chem. Symp. 10 1.

Pople J. A., Seeger R., Krishnan R. 1977, Intern. J. Quantum Chem. Symp. 11 149.

Pople J. A., Krishnan R., Schlegel H. B., Binkley J. S. 1978, Intern. J. Quantum Chem. 14 545.

Roos B. O., Siegbahn P. E. M. 1977, Modern theoretical chemistry, vol. 3, ed. Schaefer H. F. (Plenum Press, New York) p. 277.

Roothaan C. C. J. 1960, Rev. Mod. Phys. 32 179.

Shavitt I. 1977, Modern theoretical chemistry, vol. 3, ed. Schaefer H. F. (Plenum Press, New York) p. 189.

Taylor P. R., Bacskay G. B., Hush N. S., Hurley A. C. 1976, Chem. Phys. Lett. 41 444.

Taylor P. R., Bacskay G. B., Hush N. S., Hurley A. C. 1978, J. Chem. Phys. 69 4669.

8. Lebenslauf und Danksagungen

Name :	Klaus Wenzel
Geburtsdatum :	23. Januar 195Ø in Berlin
Eltern :	Kurt Wenzel und Alice Wenzel, geb. Wackerow
Grundschule :	1956 - 1962
	Peter Witte - Schule in Berlin-Wittenau
Gymnasium :	1962 - 1969
	Gabriele von Bülow - Oberschule wiss. Zweiges
	in Berlin-Tegel (naturwissenschaftlicher Zug)
Studium :	1969 - 1972 Fach Chemie
	Technische Universität Berlin
Diplom :	1972 Fach Chemie
	Prädikat ' mit Auszeichnung ' ,
	zusätzliche Ehrung für ' besondere Leistungen '
Weitere Studien :	1972 - 1973
	Theoretische Organische Chemie (T.U. Berlin)
	1973 - 1974
	Theoretische Chemie (T.U. Berlin)

Tätigkeiten an der Ruhr-Universität Bochum

Unter Herrn Prof. Dr. W. Kutzelnigg
1974 - 1976
Forschung im Bereich der MCSCF - Verfahren
1976 - 198Ø
Betreuung der Rechenanlage Interdata 8/32

In eigener Verantwortung
198Ø - 1981
Entwicklung und Ausbau von Methoden, die
die vollständige CI annähern .

An dieser Stelle möchte ich meinen ehemaligen Lehrern an der Technischen Universität für die Ausbildung zum Chemiker und zum Theoretischen Chemiker danken.

In diesem Zusammenhang danke ich zudem den alliierten Streitkräften Nordamerikas, Frankreichs und Großbritanniens, ohne deren Präsenz ein Leben in menschlicher Achtung, die Schulausbildung und das Studium im westlichen Teil Berlins nicht möglich gewesen wären.

Ich danke ferner der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Möglichkeit, die DFG-Rechenanlage Interdata 8/32 am Lehrstuhl Herrn Prof. Dr. W. Kutzelniggs in Bochum benutzen zu dürfen.

Gleichzeitig möchte ich auf die vorbildliche Kooperation mit den Mitarbeitern der Firma Perkin Elmer (ehemals Firma Interdata) verweisen.

Zu erwähnen ist, daß die von Herrn Prof. Dr. W. Kutzelnigg in den Jahren 1974 bis 1976 ins Auge gefaßten Forschungsvorhaben von der Studienstiftung des Deutschen Volkes mitfinanziert wurden.

Mein besonderer Dank gilt jedoch meinen Eltern für ihre aufopfernde finanzielle Unterstützung, da die hier vorliegende Promotionsarbeit fast ausschließlich auf privater Ebene erstellt werden mußte.

- . -

- . -

- . -